

博士論文

擬二次元三角格子局在電子系 Pd(dmit)₂ 塩の
¹³C NMR による研究

¹³C NMR study of
Quasi-Two-Dimensional Triangular Spin System,
Pd(dmit)₂ salts

大塚 慶

学習院大学大学院自然科学研究科物理学専攻
指導教授 高橋利宏教授

2015年2月

Contents

概要	1
1 はじめに	3
1.1 $\beta'(\beta)$ -Pd(dmit) ₂ 系	6
1.1.1 β' -Pd(dmit) ₂ 系の常磁性反強磁性転移	9
1.1.2 β -Me ₄ N 塩の圧力誘起絶縁体金属転移	11
1.2 測定原理: NMR	13
1.2.1 共鳴条件	13
1.2.2 NMR シフト	14
1.2.3 スピン格子緩和率	18
2 β' -Et ₂ Me ₂ P 塩および β' -Me ₄ P 塩における反強磁性相の磁気構造	20
2.1 測定手順	20
2.2 測定結果および議論	21
2.3 結論	32
3 β -Me ₄ N 塩における圧力下の電子状態	34
3.1 測定手順	34
3.2 測定結果および議論	35
3.3 結論	39
4 まとめ	40
4.1 β' -Pd(dmit) ₂ 系の反強磁性相の磁気構造	40
4.2 β -Me ₄ N[Pd(dmit) ₂] ₂ の圧力下における金属状態	41
参考文献	42

概要

分子性導体は、圧力や温度を変えることで物性が大きく変化することから注目を集めている。さらに、分子配列によって物性が異なり、化学修飾や原子置換によって物性を制御することができることも魅力である。本研究では、様々な電子状態が競合していることにより新たな電子状態の発見の可能性を秘めている分子性導体に注目し、その電子状態を解明するためにミクロな測定法である NMR を用いて研究を行った。

研究の対象とした物質は、 β' -および β -Pd(dmit)₂ 系である。Pd(dmit)₂ と呼ばれる分子から作られた Pd(dmit)₂ 系は、一価の陽イオン 1 つに対して Pd(dmit)₂ 分子 2 つが結合した物質群で、陽イオン層と Pd(dmit)₂ 分子の層が交互に積層した層状物質である。その中で β' 型と呼ばれる分子配列を持つ物質は、Pd(dmit)₂ 分子 2 つが二量体を形成し、二量体に電子が 1 個局在する絶縁体である。二量体の配列が二次元三角格子となり、陽イオンを換えることで正三角格子からのずれを系統的に制御することができる特徴を持つ。さらにこの系のほとんどの物質は低温で反強磁性転移するため、擬二次元三角格子反強磁性体として知られている。一方、 β 型の分子配列を持つ β -Me₄N 塩は圧力下で金属状態に転移し、低温で異常な電気抵抗の温度依存性を示す。そこで、2 つのテーマに取り組んだ。

- β' -Pd(dmit)₂ 系における反強磁性相の磁気構造の解明

最近、この物質系の正三角格子に近い物質が低温まで磁気秩序を起こさないことが発見され、スピン液体として議論されている。これは、理論的には長く研究されている「フラストレーション」の効果によるものと考えられている。本テーマは、その近傍相である反強磁性相の磁気構造を明らかにすることである。この系は、正三角格子からのずれによってフラストレーションの効果の度合いを変化させることができる特徴がある。そこで、フラストレーションによって磁気構造がどのように変化しているかを知ることが本研究のモチベーションとなっている。 β' -Et₂Me₂P[Pd(dmit)₂]₂ (反強磁性転移温度 $T_N=17\text{K}$) および β' -Me₄P[Pd(dmit)₂]₂ ($T_N=42\text{K}$) について、選択的 ¹³C 同位体置換を行った単結晶試料に対して反強磁性相における ¹³C NMR スペクトルの磁場方向依存性を測定、解析し、比較を行った。

その結果、Et₂Me₂P 塩については、反強磁性モーメントの容易軸および困難軸が、それぞれ c^* , b 軸、ダイマー当たり 1 個存在するスピン 1/2 のモーメントの大きさは $0.28\mu_B$ で説明できることがわかった。モーメントの大きさが古典的に期待される $1\mu_B$ に対して著しく小さいことが注目される。この結果については、Journal of the Physical Society of Japan に投稿、掲載済みである (参考論文)。さらに、この系内でフラストレーションが最も弱いと期待される Me₄P 塩について測定を行い、同じモデルを仮定して解析を行ったところ、モーメントの大きさはダイマー当たり $0.45\mu_B$ であることがわかった。ただし、スペクトルの磁場方向依存性が小さい成分が全体

の約 1/3 存在している点が $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}$ 塩と異なっていた。この現象が本質的なものであるか、試料依存性のある現象であるかは今後解決すべき課題である。この点を除けば、結論として、両塩の反強磁性状態の違いはフラストレーションの効果で説明でき、フラストレーションは局在モーメントの大きさとも相関があることが明らかになった。このことは、フラストレーション系の量子ゆらぎに関する今後の理論研究に影響を与えていると考えている。

- $\beta\text{-Me}_4\text{N}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の圧力下の電子状態の解明

$\text{Me}_4\text{N}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ は、 β' 型とはわずかに異なる β 型と呼ばれる分子配列を持つ。この物質は、圧力下では、金属状態に転移することが知られているが低温 30K 付近で再び絶縁化する。しかし、圧力下 70K 付近で伝導面内の抵抗の上昇および伝導面間の抵抗の顕著な上昇が観測されている。この原因として、高温域で等価であった伝導層が低温域で非等価になり、例えば片方が金属層、もう片方が絶縁層になり金属層と絶縁層が共存した状態が実現しているのではないかというモデルが提案されている。そこで、ミクロな電子状態を調べるため研究を行った。測定した圧力は 4.5kbar で、90K 付近の抵抗異常、30K 付近での抵抗の急上昇が観測されている圧力領域である。

スペクトルの温度変化を測定した結果、線幅の狭いピークだけで構成されていたものが、約 90K 以下で線幅の広い成分が出現し、その相対強度が低温で大きくなった。スピン緩和時間においても約 90K で二つの成分が現れ、線幅の広い成分に対応する緩和率が反強磁性絶縁相に向かって発散する振る舞いを観測した。線幅の狭いピークは 30K 付近まで残っており、90–30K の温度領域で異なる環境が共存していることがわかった。また、45–30K では緩和は 1 成分で表され 2 つの環境の間での磁気的な結合の存在を示していた。

圧力下の抵抗異常の現象にはサンプル依存性があり、ほとんど観測できない場合も存在するため、まだ研究が進んでいない現状であるが、今後、他の測定法による研究が進むきっかけとなる結果が得られたと考えている。

1 はじめに

分子性導体は、特異な物性を持つことから興味をもたれている。なぜなら、圧力や温度によって絶縁体が金属、さらには超伝導にまで劇的に変化するためである。その起源は主に、低次元性と格子のやわらかさである。

ほとんどの分子性導体は、閉殻イオンと中性の平面分子で構成される電荷移動錯体で、その結晶構造は、閉殻イオンの層と平面分子の層が交互に積層した層状構造である。有機分子から作られているものが多く、有機導体とも呼ばれる。平面分子にできたホールもしくは電子(π 電子)が伝導性・磁性を担い、閉殻イオンは絶縁層を形成して物性に寄与しないと考えることができる。 π 軌道の重なる方向に伝導率が高いことから伝導方向が制限された低次元性を持ち、特異な物性が期待される。さらに、分子間の引力は主にファンデルワールス力によるため、凝集力は比較的弱く、比較的低い圧力で分子間距離を変化させることができるのが無機物質との違いで、軌道の重なりが変化することで物性は大きく変化する。さらに分子軌道の重なりは化学修飾によって変えられるため、同じような分子配列をした物質でも異なる性質を持つことができる。

本研究の測定手法である NMR は、原子核をプローブとして、それを取り巻く環境を調べることにより、電子状態の静的および動的振る舞いの両方を観測できる方法である。ほとんどすべての電子状態を測定対象とすることができるため、この分子性導体・有機導体の研究に適していると言える。分子性導体を対象に具体的な成果を挙げた研究としては、モット転移 [1]、三角格子反強磁性体とスピン液体 [1, 2, 3]、ゼロギャップ状態 [4, 5]、磁場誘起超伝導 [6, 7]、超伝導の対称性 [8]、 π -d 相互作用と電子状態の変化 [9]、一軸圧縮による電子状態の変化と制御 [10] などの解明が挙げられる。他にも、光誘起相転移 [11]、単一分子種伝導体における化学修飾と物性の変化 [12] などの研究が比較的新しい話題となっている。大きな単結晶の作製のための合成技術の向上や、詳細な理論研究に支えられ発展を遂げている。実際、合成技術の向上に伴い、古くから研究されていた系でも最近になって合成された良質の結晶において、これまで知られていたものと異なる振る舞いが観測されたことで研究が発展しているものもある [13]。

本研究は、いずれも Pd(dmit)_2 分子をベースとした二つの分子性導体について、(1) 擬二次元三角格子反強磁性体における磁気構造とフラストレーション効果、および (2) 圧力下の金属相において提案されている金属-非金属層の共存状態、についての研究成果をまとめたものである。dmit とは、dimercaptoisotrithione の略で、正式には 1,3-dithiol-2-thione-4,5-dithiolate と呼ばれる配位子である。試料を理化学研究所の加藤礼三主任研究員および崔亨波研究員に提供していただき、一部の測定については分子科学研究所協力研究として分子科学研究所の中村敏和准教授に NMR 装置を使わせていただいたことによる共同研究である。

(1) 二次元三角格子反強磁性体では、低温での基底状態がどうなっているかが、理論的

にも実験的にも未解決の問題である。現実の系では、何らかの秩序状態もしくはスピングラスといった状態が観測され、スピン凍結が起こる場合がほとんどである。しかし、凍結しないモデルであるスピン液体を実現させるものとして、RVB(resonating valence bond)状態が提案されている [14]。不対電子はスピンスグレットを組み、その対を組む位置が時間的に組み変わることでスピンは止まらず、様々に組み変わる別の状態の量子力学的な重ね合わせの状態で書き表せるというものである。実際、NMR により、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃(BEDT-TTF=bis(ethylenedithio)tetrathiafluvalene) では 32mK[15]、 β' -EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂(Me=メチル基, Et=エチル基) においては 18.7mK[29] まで磁気秩序がないことが確認され、スピン液体の候補物質として注目を集めている。いずれも磁化率から見積もられた交換相互作用の大きさは 200K 程度 (κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ では 250K[15]、 β' -EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ においては 220–250K[2]) であるため、磁気秩序が観測されない原因はフラストレーションの効果によるものと考えられる。反強磁性を示す物質では低温で磁化率の異常が観測され、その温度は反強磁性転移温度と一致する。一方、スピン液体の候補物質は低温で異常を示さない特徴がある。有機導体で見つかった 2 つのスピン液体候補物質は、相互作用の大きさに対して、十分低い温度まで秩序化しないことがスピン液体の候補である証拠と考えられている。スピン液体の実現がフラストレーションの効果であるならば、反強磁性転移を示す物質にもその効果は現れるはずである。実際、擬二次元三角格子反強磁性体である β' -Pd(dmit)₂ 塩における、反強磁性転移温度とフラストレーションの度合いの間の強い相関がそれを示唆している。この系のフラストレーションの効果は、磁気構造、特に局在磁気モーメントの大きさに反映されると期待できる。フラストレーションと局在磁気モーメントの間の相関の有無は、フラストレーション効果の理論の構築に対して重要な知見となるはずである。この観点から、学習院大学高橋研究室において多結晶試料について NMR 測定が行われている。これらは、すべての炭素サイトが ¹³C に置換された全置換体の試料についての ¹³C NMR である。その結果、スペクトルは構造を持たずにただ広がるだけで、磁気構造を明らかにすることはできずにいた [17, 18]。その後の単結晶試料の測定でも、その結果は変わらなかった。反強磁性共鳴 (AFMR) の研究も行われているが、磁気モーメントの大きさまでは明らかにされていない [19, 20]。そこで今回、選択的置換された単結晶試料を用いて NMR 測定を行うことにより、磁気構造を明らかにすることを目的として β' -Et₂Me₂P[Pd(dmit)₂]₂ 及び β' -Me₄P[Pd(dmit)₂]₂ について研究を行った。

(2) 圧力下の金属状態については、 β -Me₄N[Pd(dmit)₂]₂ の金属相における電気抵抗率の温度依存性の測定の結果、異方性を持つ抵抗の異常を観測したことを受けて行った研究である。二次元伝導面内の抵抗の異常は小さく、低温では再び金属的な振る舞いを続ける。一方、面間の異常は顕著に現れ、絶縁化したような振る舞いをする。このような異方性を持つ抵抗の異常の原因として、金属層の一部が絶縁化したとするモデルが提案されている。このモデルを微視的に検証することを目的とした研究である。この抵抗異常はサン

プル依存性があるという問題が存在し [21]、圧力下での現象ということもあり、X線による結晶構造解析がまだ行われていない。そこで、まず1つの結晶に対してNMRでミクロな電子状態を調べることを目的として研究を行った。実際、 Ni(dmit)_2 系では、磁化率とNMRのシフトの温度依存性が金属層から寄与と絶縁層からの寄与に分離できるということが報告されている [22, 23]。

本論文は、以下のように構成されている。1章(本章): はじめに、2章: β' - $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}$ 塩および β' - Me_4P 塩における反強磁性相の磁気構造、3章: β - Me_4N 塩における圧力下の電子状態、4章: まとめ、である。1章の「はじめに」では、研究対象とした $\beta'(\beta)$ - Pd(dmit)_2 系についての紹介と先行研究および研究目的について述べる。2章および3章では、それぞれのテーマに対する成果を測定手順-測定結果および議論-結論の順に述べる。最後に、4章をまとめとした。

1.1 β' (β)-Pd(dmit)₂ 系

β' -Pd(dmit)₂ および β -Pd(dmit)₂ 系は、Pd(dmit)₂ 分子からなる塩の中で分子の配列がそれぞれ β' 、 β 型と呼ばれる結晶構造をした一連の物質系である。 $a + b$ 軸方向に積層した layer と $a - b$ 軸方向に積層した 2 種類の layer が存在するのが特徴であるが、空間群が C2/c であり映進操作で結ばれる等価な layer である。Figure 1 に Pd(dmit)₂ 分子と代表的な物質である β' -Et₂Me₂P[Pd(dmit)₂]₂ の結晶構造を示した [25]。

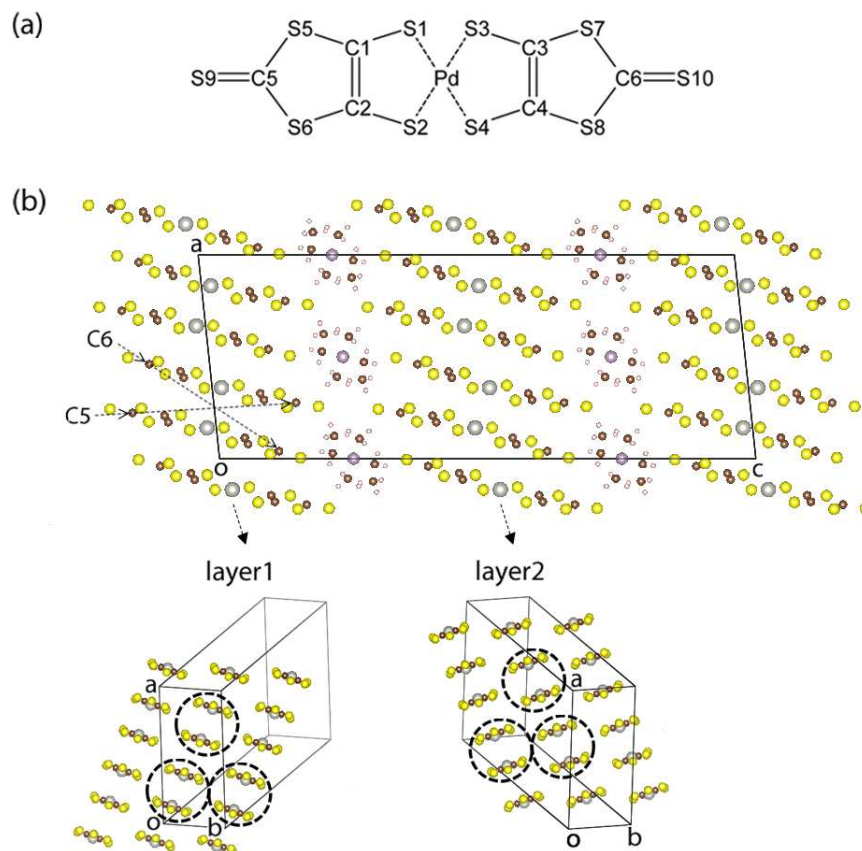


Figure 1: (a)Pd(dmit)₂ 分子。(b) β' -(Et₂Me₂P)[Pd(dmit)₂]₂ の結晶構造。丸で示されている二量体 [Pd(dmit)₂]₂ は、layer1 で $a + b$ 軸方向に、layer2 で $a - b$ 軸方向に積層し、 ab 面で擬三角格子を形成している。layer1 と 2 は glide 操作で結ばれるため、layer1 と 2 は結晶学的に等価である。

対陽イオンを換えた様々な物質が合成されており、その多くが β' 型である [26]。 β 型は β' 型とほとんど同じ構造をしているが、陽イオンと陰イオンの相対的位置関係や、陽イオンの向きなどが異なる (Figure 2, 3)。 β 型になる物質は、Me₄N 塩、最近見つけた (FCH₂)Me₃N 塩が存在する。それ以外に、二種類の layer が非等価になる α 型、等価だが配列の仕方の異なる γ 型があるため区別される。さらに、単位胞に単一の layer のみ含むものなども存在し、それぞれ物性が異なるため注意が必要である [1, 26]。

β' および β 型の結晶構造を Figure 2, 3 に示した [27, 28]。積層方向の違う 2 つの layer がある点も、両塩において共通している。

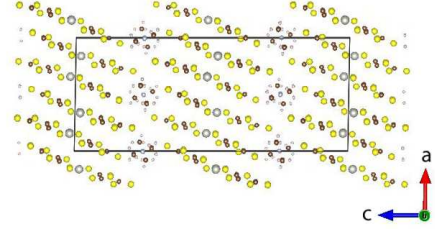
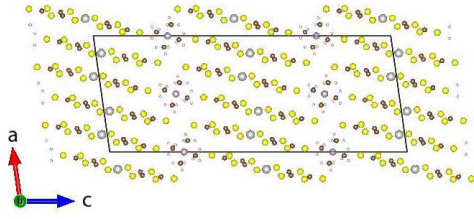


Figure 2: β' -Me₄P[Pd(dmit)₂]₂ の結晶構造 Figure 3: β -Me₄N[Pd(dmit)₂]₂ の結晶構造

β' (β) 型 Pd(dmit)₂ 系は、常圧では二量体 [Pd(dmit)₂]₂ にスピン-1/2 が局在するモット・ハバード絶縁体である。二量体 [Pd(dmit)₂]₂ の配列つまりスピン-1/2 の配列が擬三角格子になっている特徴を持ち、その多くは低温で反強磁性状態が実現するために擬三角格子反強磁性体として知られている。Table 1 に、 β' -Pd(dmit)₂ 系の二次面での二量体の配列と二量体間移動積分の値、ネール温度、バンド幅を表にしたものを示す [26, 27, 28, 29, 30]。

Table 1: β' -Pd(dmit)₂ 系の移動積分 t とネール温度 T_N およびバンド幅 W [26, 27, 28, 29, 30]

Cation	t_A/meV	t_B/meV	t_s/meV	t_r/meV	t/meV	t_r/t	T_N/K	W/meV
Me ₄ P	437	34.1	32.9	20.8	33.5	0.62	42	271
Me ₄ As	440	32.6	31.6	22.3	32.1	0.70	35	264
EtMe ₃ P	443	32.3	31.3	22.5	31.8	0.71	未測定	262
EtMe ₃ As	441	30.5	30.3	23.2	30.4	0.76	23	254
Et ₂ Me ₂ P	440	28.0	28.3	23.6	28.1	0.84	17	240
Et ₂ Me ₂ As	436	26.9	27.6	23.8	27.2	0.87	16	235
Me ₄ Sb	449	28.8	27.7	24.2	28.3	0.86	16	243
EtMe ₃ Sb	449	28.2	27.0	25.0	27.6	0.91	<0.0187	241
Et ₂ Me ₂ Sb	445	26.3	25.1	25.8	25.7	1.01	$T_{\text{CO}}=70$	231

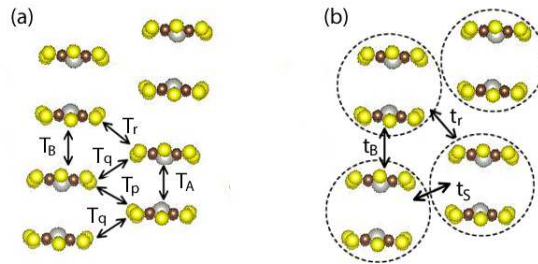


Figure 4: Pd(dmit)₂ の配列と分子間 (a) および二量体間移動積分 (b) のラベル付け [28]

二量体間移動積分は分子間移動積分を用いて、 $t_B = T_B/2$, $t_s = (T_p + 2T_q)$, $t_r = T_r/2$, $t = (t_B + t_s)/2$ のように求められている。 t は、近い値を持つ t_B と t_s の平均値で、 t_r/t が正三角形からのずれを表すパラメーターかつフラストレーションの効果の度合いを表すパラメータである [28]。一般的にフラストレーションのパラメータは、 t'/t という名前で議論されるので、今後こちらの名称で議論する。この系では、フラストレーションが強いほどネール温度が小さくなる傾向がある。ただし、最も正三角格子に近い $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}$ 塩は 2 価ダイマーと 0 価ダイマーに電荷分離を起こす [30]。様々な β' 型塩の t'/t に対する低温基底状態への転移温度をプロットした相図は文献 [31] に示されている。最近では混晶塩の合成も行われ、状態の系統的な制御にも成功している。また、磁化率の測定から、この系の交換相互作用定数は $J/k_B = 240\text{--}280\text{K}$ と見積もられており、フラストレーションの効果で説明できる温度依存のふるまいを観測している [32]。 EtMe_3Sb 塩において 0.0187K まで磁気秩序が観測されていないことは、注目すべきことである。

圧力下では、金属転移することが知られている。Figure 5 に代表的な物質 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}$ 塩の圧力温度相図を示す [33]。

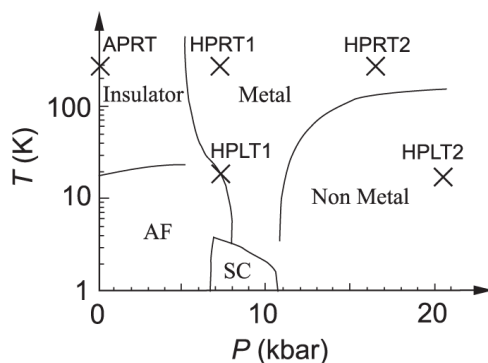


Figure 5: β' - $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}$ 塩の圧力温度相図 [33]。AF と SC はそれぞれ反強磁性、超伝導状態を表している。図中の印は、結晶構造解析が行われた圧力-温度点である。

高圧下の Non Metal (HPRT2) 相は構造変化を起こしていることはわかっているが、まだ詳しいことはわかっていない。現在研究が進んでいるのは、低圧側の絶縁相および金属相についてである。

この系の特徴は、伝導バンドが Pd(dmit)_2 分子の最高被占有軌道 (HOMO) に起因するバンドであるということである。一方、通常のアセプターベースの伝導体では最低空軌道 (LUMO) に起因するバンドが伝導バンドであることが期待される。この違いが起こる原因は、 Pd(dmit)_2 分子の HOMO と LUMO の間の小さなエネルギーギャップと強い二量体化である。Figure 6 に電子状態を示した [33]。

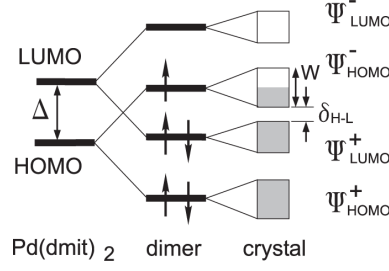


Figure 6: $\text{Pd(dmit)}_2^{-0.5}$ 、強く二量体化した状態、結晶に対する系統的な電子構造 [33]。Δ は HOMO-LUMO エネルギーギャップを示している。結合 (反結合) 性の HOMO と LUMO バンドがそれぞれ Ψ_{HOMO}^+ (Ψ_{HOMO}^-) と Ψ_{LUMO}^+ (Ψ_{LUMO}^-) と記されている。W と $\delta_{\text{H-L}}$ はそれぞれ Ψ_{HOMO}^- のバンド幅と Ψ_{HOMO}^- と Ψ_{LUMO}^+ の間のエネルギーギャップである。

LUMO の bonding 軌道と HOMO の anti-bonding 軌道の逆転により、HOMO に起因するバンドが伝導バンドとなっていることを示している。この系の強い二次元性は、波動関数が対称であることが期待される HOMO バンドの特徴である。さらに、この小さな HOMO-LUMO ギャップは、二量体内の 1 つの分子の HOMO と対分子の LUMO の強い混成を引き起こすことが理論的な観点から指摘されている。このことから、二量体内で無視できないほどの電荷の偏りを引き起こしていることが期待されている [34]。

そこで、本研究では二つのテーマに取り組んだ。一つは、擬二次元三角格子反強磁性体としての特徴に注目した β' 型塩の磁気構造の系統的な理解を目的としたものである。二つ目は、 $\beta\text{-Me}_4\text{N}$ 塩において議論されている圧力下の特殊な金属状態に注目した電子状態の解明を目的としたものである。

1.1.1 β' - Pd(dmit)_2 系の常磁性反強磁性転移

三角格子反強磁性体においては、磁氣的フラストレーションの影響が考えられ、理論的に多くの研究がなされている。その中で、正三角格子の場合の基底状態は、120 度構造であることが知られている [36]。しかし現実の系では、正三角格子からのずれが存在するため、up-down のネール秩序を示すものがほとんどである。 $\beta'\text{-Pd(dmit)}_2$ では、陽イオンを変えることで反強磁性転移温度が変化する特徴を持つ。Figure 7 に t'/t と T_N の関係を示した。この転移温度の違いは、磁氣的フラストレーションの影響で系統的に理解されている。陽イオンを換えることは、三角格子にわずかにゆがみを生じさせ、正三角格子性を変化させることになる。そこで、三方向の移動積分の値を調べてみると、どの物質も二等辺三角形とみなせる反強磁性相互作用が働いていることがわかったのである。そこで、相互作用が弱い方向の移動積分を t' 、相互作用がほぼ等しい 2 方向の移動積分の平均を t と定義すれば、 t'/t がフラストレーションの強さを表すパラメータとなるはずである。 t'/t は、1 に近いほど正三角格子に近いことを表す。すると、 t'/t が大きく (正三角格子に近

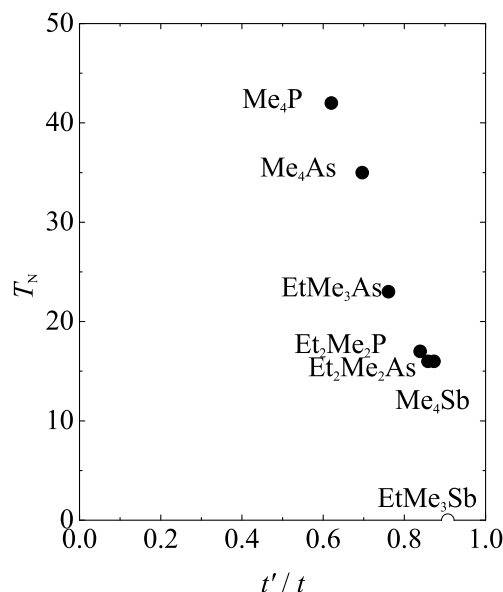


Figure 7: β' -Pd(dmit)₂ 塩の様々な物質のフラストレーションの強さ t'/t とネール温度 T_N の関係。スピン液体の候補物質 EtMe_3Sb 塩の温度は、0K として白丸でプロットしている。

く) なるにつれて反強磁性転移温度が低くなることが予想されるが、 β' -Pd(dmit)₂ 系ではその関係性が実際に成り立っていることがわかったのである。このことは、低温まで反強磁性転移できない物質では、フラストレーションが強く働いていることを示唆している。さらに、この系の β' - EtMe_3Sb 塩は 18.7mK まで秩序化が起こらないことが発見され [2]、スピン液体の候補物質として議論が進んでいる。そこで、本研究では秩序化する物質における磁気構造を系統的に理解することを目的としてミクロな測定法である NMR を用いて研究を行った。

NMR を使えば、原子核が感じる磁場を知ることができる。原子核が感じる磁場には、反強磁性状態の電子が作る磁場の影響が含まれている。反強磁性状態の電子が作る磁場は局在モーメントの大きさに比例するので、NMR から局在モーメントの大きさがわかるのである。局在モーメントの大きさは、秩序化しているので $1\mu_B$ あるはずであると考えられることもできるが、フラストレーションの影響により縮んでいると考えることもできる。120° 構造に対するスピン波の理論では、 $0.48\mu_B$ (スピンの期待値 $\langle S_z \rangle \sim 0.239$ という結果に対し g 値=2 を用いた) まで小さくなることが予測されているなか [37]、 β' -Pd(dmit)₂ 系の磁気構造を系統的に研究を行った。

高橋研究室における先行研究で、 ^1H NMR と全炭素サイトを ^{13}C に置換した多結晶における ^{13}C NMR、全炭素サイトを ^{13}C に置換した単結晶試料の ^{13}C NMR 測定が行われている [17, 18]。しかし、その反強磁性相のスペクトルは構造を持たずにただ広がるだけであり、磁気構造を決定することはできなかった。その後、選択的に ^{13}C 置換された物質が合成され、単結晶試料の測定が行われるようになった。NMR 測定の結果、 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}$ 塩

の反強磁性相では4本に分裂することがわかった。しかし、4本のピークの帰属をつけることができていない状況であった。そこで、磁場方向依存性の測定とそれを説明できる磁気構造のモデルを見つけることが必要である。さらに比較のため、 Me_4P 塩の単結晶試料の測定を行った。

1.1.2 $\beta\text{-Me}_4\text{N}$ 塩の圧力誘起絶縁体金属転移

この物質に対する研究目的は、電気抵抗測定の結果を受けてのものである。Figure 8に抵抗測定の結果を示した。圧力は室温での値である [38]。

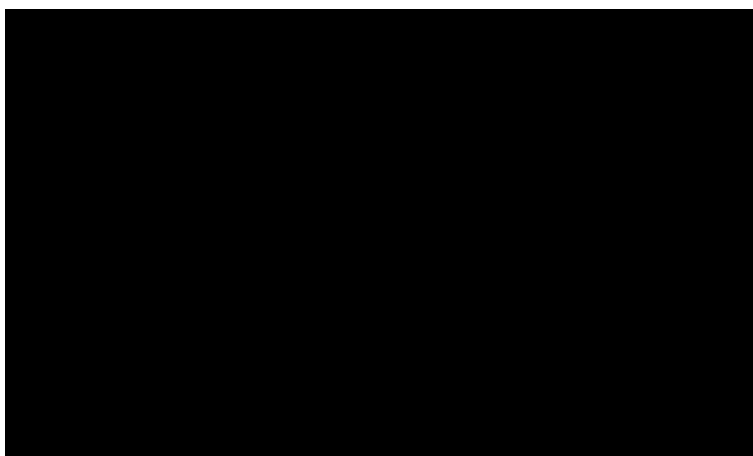


Figure 8: $\beta\text{-Me}_4\text{N}$ 塩の電気抵抗率の温度依存性と圧力変化 [27]

通常の金属相とされていた圧力下金属相において、面内抵抗の上昇および面間抵抗の顕著な増大が観測されている。その原因に関して、平面分子の積層方向の違う layer1 と layer2 [Figure 1] が非等価になり、例えば片方が絶縁化するというモデルが提案されている。ミクロな電子状態を明らかにし、そのモデルを NMR により検証することが目的である。ただし、サンプル依存性が指摘されており [39]、この抵抗異常が現れないものもある。今後、この比較的大きな変化が見られた結果を用いて議論を進める。

圧力下金属相において、低温では再び絶縁化(低圧側)もしくは超伝導転移(高圧側)している。圧力を高くするとその転移温度は低くなる。その温度は、 $T_{\text{MI}2}$ と示されている。しかし、それより高温で面内抵抗がステップ状に上昇する温度があり、その温度が $T_{\text{MI}1}$ と示されている。面間抵抗では $T_{\text{MI}1}$ において、より顕著な変化が表れている。この結果を受けて提案された圧力温度相図は、Figure 9 のようになっている。この相図の主張は、圧力下の抵抗'異常'の温度 $T_{\text{MI}1}$ より高温側では伝導層はすべて金属、 $T_{\text{MI}1}$ 以下で一部の伝導層が絶縁化し絶縁層と金属層が共存する温度領域があり、 $T_{\text{MI}2}$ 以下で全て反強磁性絶縁相もしくは超伝導相になるというものである。この原因として提案されているモデルが、等価であった layer1 と layer2 が低温で非等価になるというものである。X 線結晶解析はまだ行われていない中、NMR 測定を行った。

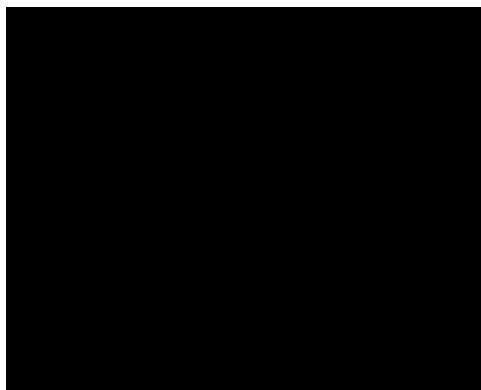


Figure 9: β -Me₄N 塩の圧力温度相図 [27]

実際に、同じ結晶の中の一つの分子が分子配列の違いだけで金属と磁性絶縁体という異なる機能を担っている事が、 α -(Me-3, 5-DIP)[Ni(dmit)₂]₂ (Me-3,5-DIP=N-methyl-3,5-diiodopyridinium) において抵抗率, 磁化率, NMR 測定から議論されている [22, 23]。抵抗の温度変化では、同じく異方的な抵抗異常を観測している。磁化率のふるまいは、キュリーワイス測に従う反強磁性絶縁体の成分と温度に対して一定のパウリの常磁性の成分に分離できる。磁化率と同じく、NMR スペクトルには、シフトがキュリーワイス測に従う反強磁性成分と温度変化の小さい成分が存在していた。それぞれの成分は、線幅の変化する温度も異なっている。スピン格子緩和率からは、低温まで金属的な振る舞いを観測しているが、低温限界で有限の値を持つことから、フェルミ面での状態密度の減少について議論している。 β -Me₄N 塩の研究では、スペクトルに加え、スピン格子緩和率からわかるスピンのダイナミクスに関する情報も必要となってくる。

1.2 測定原理: NMR

1.2.1 共鳴条件

周りの電子と相互作用しない核スピンの静磁場 \mathbf{H}_0 中に置かれたとき、ハミルトニアン \mathcal{H} は、核磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ を使って

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}_0 \\ &= -\gamma \mathbf{J} \cdot \mathbf{H}_0 \\ &= -\gamma \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_0\end{aligned}\tag{1.1}$$

と書ける。核磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ とスピン角運動量 \mathbf{J} との関係 (比例係数 γ は磁気回転比)、プランク定数 \hbar を単位としたスピン \mathbf{I} を使って式変形した。よって、磁気量子数 m を使ってエネルギー分裂 (ゼーマン分裂) が表せる。磁場の方向を z 軸にとると、エネルギー E は

$$E = -\gamma \hbar m H_0\tag{1.2}$$

$$m = -I, -I + 1, \dots, I\tag{1.3}$$

このエネルギー差 $\Delta E = \gamma \hbar H_0$ に等しい電磁波を照射すれば、エネルギーの吸収と放出が起こる。その角周波数 ω_0 および周波数 f_0 は、

$$\omega_0 = \gamma H_0\tag{1.4}$$

$$f_0 = \frac{\gamma}{2\pi} H_0\tag{1.5}$$

よって、 $\gamma/2\pi$ を磁気回転比と呼ぶ場合もある。また、慣例により cgs 単位系の表記で書かれることが多い。SI 単位系では、 $\gamma/2\pi$ を MHz/T を単位とした磁気回転比、 H_0 は T を単位とした磁束密度 B_0 と見るのがわかりやすい。 ^{13}C 核の場合、 $\gamma/2\pi$ は 10.7054 MHz/T である。一般的な NMR 装置では数 T まで発生させることができるため、MHz 程度の高周波数領域の測定法といえる。今後は慣例に従い、cgs 単位系で書くことにする。

ここから、周りの電子との相互作用の影響を考える。核の位置には、周りの電子の軌道運動による磁場、電子スピンに関係した磁場が存在する。これらをまとめて内部磁場 $\Delta \mathbf{H}$ とすると、内部磁場の影響で実際に観測される共鳴周波数 ω は、

$$\omega = \omega_0 + \Delta\omega = \gamma |\mathbf{H}_0 + \Delta \mathbf{H}|\tag{1.6}$$

となる。ここで、共鳴周波数のずれ $\Delta\omega$ をシフトと呼び、このシフトから内部磁場を知ることができる。シフトは電子状態に依存する量であり、NMR はミクロな電子状態を知ることができるという所以である。シフトは内部磁場を計算することで見積もることがで

き、測定されたシフトと比較することが可能である。多くの場合、内部磁場は外部磁場に比べて小さいので、シフト $\Delta\omega$ は外部磁場方向の単位ベクトル $\hat{\mathbf{H}}_0$ を用いて

$$\Delta\omega \simeq \gamma \Delta \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{H}}_0 \quad (1.7)$$

と書ける場合がほとんどである。つまり、内部磁場の外部磁場方向成分がシフトに寄与することを意味する。

1.2.2 NMR シフト

主に二種類の磁氣的相互作用により、シフトが引き起こされると解釈することができる。電子スピンと関係したナイトシフトと、電荷の軌道運動が原因のケミカルシフトである。

ナイトシフト

ナイトシフトは、電子スピンの磁化によって生じる磁場の影響によるシフトのことである。通常は、金属の場合に限定されるシフトであるが、ここではより一般に磁性絶縁体の場合についてもナイトシフトに含めて考えることにする。

電子スピンの磁化によって生じる磁場 ΔH_K はスピン磁化率 χ_s と外部磁場に比例するはずなので、その係数を超微細結合定数 (hyperfine coupling constant) A_{hf} と呼び、単位は Oe/μ_B で表されることが多い。磁化率の単位は、 $\text{emu/mol} = \frac{1}{N_A |\mu_B|} \mu_B / \text{Oe} \sim 0.179 \times 10^{-3} \mu_B / \text{Oe}$ である。ここで、 N_A はアボカドロ定数、 $|\mu_B|$ はボーア磁子の大きさである。

$$\Delta H_K = A_{\text{hf}} \chi_s H_0 \quad (1.8)$$

さらに、変形するとシフトを無次元量として定義できる。これをナイトシフトと呼ぶ。

$$K = \frac{\Delta H_K}{H_0} = A_{\text{hf}} \chi_s \quad (1.9)$$

これは外部磁場の大きさに依存しない形をしており、他の物質との比較や、異なる磁場で測定したときの比較の際に便利である。よって、ナイトシフトは ppm のオーダーで議論されることが多い。

しかし反強磁性の場合、核スピンは、局在磁気モーメントが作る双極子磁場の影響を受けるが、その磁場は外部磁場に依存しないものである。よって、反強磁性のナイトシフトは周波数の単位のまま議論されるべきシフトである。ナイトシフトを磁性絶縁体の場合を含めたことで、不都合が生じているが同じ超微細結合定数を使う。この場合、 $\chi_s H_0$ を μ_B を単位とする局在磁気モーメントの大きさに置き換えればよい。

次に、実際にシフトを計算できる場合を考える。磁気モーメントの位置と大きさがわかれば双極子磁場 \mathbf{H}_{dip} を計算し、シフト $\Delta\omega_{\text{dip}}$ を求めることができる。磁気モーメント

μ_j が核スピンのサイト i から距離 \mathbf{r}_{ij} 離れたサイト j にあるとすれば、

$$\Delta\omega_{\text{dip}} \simeq \gamma \mathbf{H}_{\text{dip}} \cdot \hat{\mathbf{H}}_0 \quad (1.10)$$

$$= \gamma \frac{\mu_j}{r_{ij}^3} \left\{ (3\hat{\mu}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{H}}_0) - (\hat{\mu}_j \cdot \hat{\mathbf{H}}_0) \right\} \quad (1.11)$$

実際に想定しているのは、あるスピン密度で分布している分子内の電子からの寄与である。スピン密度分布の値は計算されていないことが多く、拡張ヒュッケル法などの量子化学計算で求められた電子密度分布の値を用いることにする。

$1\mu_B$ の大きさの磁気モーメントがサイト j にスピン密度の値 δ_j で分布していたときその大きさは $\mu_B \delta_j$ と書け、シフト $\Delta\omega_j^{\text{off}}$ は、

$$\Delta\omega_j^{\text{off}} = \gamma \frac{\mu_B \delta_j}{r_{ij}^3} \left\{ (3\hat{\mu}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{H}}_0) - (\hat{\mu}_j \cdot \hat{\mathbf{H}}_0) \right\} \quad (1.12)$$

ここでは、分布している磁気モーメントを point dipole として近似しており、off-site の寄与ということになる。on-site(核スピンのサイト) の寄与については正確に計算でき、

$$\Delta\omega_i^{\text{on}} = \gamma(\mu_B \delta_i) \frac{2}{5} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \left\{ (3\hat{\mu}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_\pi)(\hat{\mathbf{r}}_\pi \cdot \hat{\mathbf{H}}_0) - (\hat{\mu}_i \cdot \hat{\mathbf{H}}_0) \right\} \quad (1.13)$$

となる。ここで、 δ_i は核スピンサイト i のスピン密度、 $\langle 1/r^3 \rangle$ は ^{13}C の場合の $2p_z$ 軌道に対する $1/r^3$ の平均値 (炭素の場合 $1.35 \times 10^{25} \text{cm}^{-3}$ [24])、 $\hat{\mathbf{r}}_\pi$ は $2p_z$ 軌道に平行な単位ベクトルである。因子 $2/5$ というのは、 $2p_z$ 軌道の角度積分からきている。よって、シフトは on-site と off-site の寄与をすべて足し合わせたものとなる。

$$\Delta\omega_i = \Delta\omega_i^{\text{on}} + \Delta\omega_i^{\text{off}} \quad (1.14)$$

$$= \gamma \mu_B \left[\frac{2}{5} \delta_i \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \left\{ (3\hat{\mu}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_\pi)(\hat{\mathbf{r}}_\pi \cdot \hat{\mathbf{H}}_0) - (\hat{\mu}_i \cdot \hat{\mathbf{H}}_0) \right\} + \sum_{j \neq i} \frac{\delta_j}{r_{ij}^3} \left\{ (3\hat{\mu}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{H}}_0) - (\hat{\mu}_j \cdot \hat{\mathbf{H}}_0) \right\} \right] \quad (1.15)$$

一般に、超微細結合定数はテンソル量であるが、一軸異方性を持つとみなせる場合には異方成分 A_{aniso} を用いて簡単に書くことができる。

$$\Delta\omega_i = \gamma A_{\text{aniso}} \mu_B \left\{ (3\hat{\mu}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_\pi)(\hat{\mathbf{r}}_\pi \cdot \hat{\mathbf{H}}_0) - (\hat{\mu}_i \cdot \hat{\mathbf{H}}_0) \right\} \quad (1.16)$$

角度依存性は on-site だけで決まるものとし、大きさ A_{aniso} には off-site の寄与も含まれているものとする。

常磁性、反強磁性の場合でさらに書き下すことができる。

- 常磁性状態で一軸異方性を持つ場合

常磁性状態では、 μ_B を $\chi_s H_0$ で置き換えればよいことは述べた。

$$\Delta\omega_i = \gamma A_{\text{aniso}} \chi H_0 \left\{ (3\hat{\boldsymbol{\mu}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_\pi)(\hat{\mathbf{r}}_\pi \cdot \hat{\mathbf{H}}_0) - (\hat{\boldsymbol{\mu}}_i \cdot \hat{\mathbf{H}}_0) \right\} \quad (1.17)$$

$$K = A_{\text{aniso}} \left\{ (3\hat{\boldsymbol{\mu}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_\pi)(\hat{\mathbf{r}}_\pi \cdot \hat{\mathbf{H}}_0) - (\hat{\boldsymbol{\mu}}_i \cdot \hat{\mathbf{H}}_0) \right\} \chi_s \quad (1.18)$$

また、磁気モーメントは磁場と平行に磁化するはずなので、外部磁場と on-site の p_z 軌道の間の角度を θ すると、

$$K(\theta) = K_{\text{aniso}}(3 \cos^2 \theta - 1) \quad (1.19)$$

$$K_{\text{aniso}} = A_{\text{aniso}} \chi_s \quad (1.20)$$

と書ける。より一般的には、s 電子の寄与に伴う等方成分 K_{iso} も存在するため

$$K = K_{\text{aniso}}(3 \cos^2 \theta - 1) + K_{\text{iso}} \quad (1.21)$$

と書ける。

よって、多結晶試料の測定の際には特徴的な形のスペクトルが得られる。スペクトルと線幅 (セカンドモーメントの平方根) の間にも関係がある。線幅は、 γH_0 を単位とすれば無次元量にでき、無次元量のナイトシフトと比較することができる。スペクトルの重心のシフトを \bar{K} と書けば、異方成分のみで表すことができる。

$$(\text{linewidth})/\gamma H_0 = \sqrt{\langle (K - \bar{K})^2 \rangle} \quad (1.22)$$

$$= \sqrt{\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta K_{\text{aniso}}^2 (3 \cos^2 \theta - 1)^2} \quad (1.23)$$

$$= \sqrt{\frac{4}{5}} K_{\text{aniso}} \quad (1.24)$$

$$K_{\text{aniso}} = \sqrt{\frac{5}{4}} (\text{linewidth})/\gamma H_0 \quad (1.25)$$

- 反強磁性状態で一軸異方性を持つ場合

容易軸を持つような通常の反強磁性体は、磁気モーメントは容易軸を向いているはずである。これは、異方性エネルギーが低い方向があることを意味している。しかし NMR 測定では磁場を使うため、ある臨界磁場以上では spin flop を考えなければならない。局在モーメントは常に外部磁場と垂直を向く現象である [40]。これにより、さらに式 (1.15) は単純になる。

ここで、spin flop について詳しく述べる。この現象は、ゼーマンエネルギー、異方性エネルギーと交換エネルギーを考えることでわかる。例として、容易軸に平行に磁場を印加した場合を考える。2 sublattice を考えると、磁場と平行な局在モーメン

トと反平行のモーメントのサイトがあり、ゼーマンエネルギーが上昇するサイトと減少するサイトが同数あり、エネルギー的には得も損もしない。そこで、局在モーメントは外部磁場と垂直な方向を向き、さらにわずかに磁場方向に磁化することでゼーマンエネルギーが減少し、安定状態を作る。この際、交換エネルギー及び異方性エネルギーが上昇してしまうが、ゼーマンエネルギーが大きく減少し、モーメントが容易軸を向いているよりもエネルギーが下がれば容易軸と垂直な中間軸と呼ばれる方向を向く。これがスピントロップである。ただし、わずかに外部磁場方向に磁化し、中間軸からずれるが、そのずれは無視できるほど小さいため外部磁場とモーメントは垂直であると考えてよい。異方性エネルギーが最も高い困難軸も定義でき、容易軸、困難軸、中間軸はそれぞれ直交すると一般に考えることができる。以上より、スピントロップの臨界磁場以上の磁場を印加した場合は、局在モーメントは常に磁場と垂直な方向を向くことがわかる。しかし、異方性エネルギーが大きく上昇してしまう困難軸近くは向かないという条件が付く。

以上より、局在モーメントと外部磁場は垂直になることが予想できるため、シフトの計算式 (1.14) は、以下ようになる。

$$\Delta\omega_i = \Delta\omega_i^{\text{on}} + \Delta\omega_i^{\text{off}} \quad (1.26)$$

$$= \gamma\mu_B \left\{ \frac{2}{5}\delta_i \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle (3\hat{\mu}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_\pi)(\hat{\mathbf{r}}_\pi \cdot \hat{\mathbf{H}}_0) + \sum_{j \neq i} \frac{\delta_j}{r_{ij}^3} (3\hat{\mu}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{H}}_0) \right\} \quad (1.27)$$

超微細結合定数の異方成分を用いた式 (1.16) は、

$$\Delta\omega_i = \gamma A_{\text{aniso}} \mu_B (3\hat{\mu}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_\pi)(\hat{\mathbf{r}}_\pi \cdot \hat{\mathbf{H}}_0) \quad (1.28)$$

となる。

ケミカルシフト

ケミカルシフトは、電荷の軌道運動による磁場で生じるシフトである。分子の反磁性のため、その反磁性電流により必ず生じるシフトといってよい。反磁性電流の大きさは外部磁場に比例するので、そのシフトも磁場に比例する。

$$\Delta H = -\sigma H_0 \quad (1.29)$$

比例係数は外部磁場に依存しない量として記述することができ、これをケミカルシフトと呼ぶ。

$$\frac{\Delta H}{H_0} = -\sigma \quad (1.30)$$

分子サイトごとに電荷量を見積もれる場合がある。しかし、ナイトシフトが0になる非磁性相が存在する物質でなければ正確に測定することはできない。

ナイトシフトと同じく一般にテンソル量であるが、一軸異方性を持つ場合には異方成分と等方成分を用いて、

$$-\sigma = \sigma_{\text{aniso}}(3 \cos^2 \theta - 1) + \sigma_{\text{iso}} \quad (1.31)$$

と書ける。

1.2.3 スピン格子緩和率

スピン格子緩和時間は、NMR におけるエネルギーの吸収・放出の過程で、スピン系が格子系と熱平衡に達するのに要する時定数で、その逆数がスピン格子緩和率である。例えば、磁化が 0 の励起状態を作り出した後、外部磁場方向の磁化 (縦磁化) M_z が成長し、熱平衡状態へ緩和していく過程を測定する。緩和過程は時間 τ に関する指数関数で書け、その飽和磁化を M_0 とすれば、時定数 T_1 を用いて

$$M_z(\tau) = M_0 \left[1 - \exp \left(-\frac{\tau}{T_1} \right) \right] \quad (1.32)$$

となる。実際の解析では、式変形した

$$\frac{M_0 - M_z(\tau)}{M_0} = \exp \left(-\frac{\tau}{T_1} \right) \quad (1.33)$$

により、 T_1 を見積もる。横軸 τ 、縦軸対数を取った $\frac{M_0 - M_z(\tau)}{M_0}$ のグラフは直線になるはずで、その傾きから T_1 が求まる。系が均一でなければ、このグラフでは $\frac{M_0 - M_z(\tau)}{M_0}$ は直線にならない。 $\frac{M_0 - M_z(\tau)}{M_0}$ が曲線になるような場合は、不均一度を表す β を導入し、

$$\frac{M_0 - M_z(\tau)}{M_0} = \exp \left\{ -\left(\frac{\tau}{T_1} \right)^\beta \right\} \quad (1.34)$$

でフィットさせ、 T_1 を求める。 $\frac{M_0 - M_z(\tau)}{M_0}$ が折れ曲がるような場合は、2 成分以上の T_1 の存在により説明でき、その存在比 (体積比) もわかる。

一般的な格子緩和率の表式は、核の磁気回転比 γ_n 、電子系が核スピンの及ぼす局所磁場の変動成分 δH 、 $\delta H_\pm = \delta H_x \pm i\delta H_y$ を用いて以下のように表される [41, 42, 43, 44, 45]。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_n^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \cos \omega_0 t \left\langle \frac{\delta H_+(t) \delta H_-(0) + \delta H_-(t) \delta H_+(0)}{2} \right\rangle \quad (1.35)$$

ここで、

$$\begin{aligned} \delta H_+(t) &= \exp \{ i\mathcal{H}_e t / \hbar \} \delta H_+ \exp \{ -i\mathcal{H}_e t / \hbar \} \\ \langle Q \rangle &= \frac{\text{Tr}[\exp \{ -(\mathcal{H}_e / k_B T) Q \}]}{\text{Tr}[\exp \{ -(\mathcal{H}_e / k_B T) \}]} \end{aligned}$$

が使われている。 \mathcal{H}_e は電子系のハミルトニアン、 k_B はボルツマン定数である。つまり、 T_1^{-1} は局所磁場の外部磁場に垂直な成分の時間変化の中で、核の周波数を持つ成分が緩和

を引き起こすことを表している。さらに、 T_1^{-1} の絶対値は、ゆらぎの振幅の二乗に比例することもわかる。

反強磁性転移温度付近では、低温で熱ゆらぎが抑えられ反強磁性相関が発達し、ゆらぎが遅くなる。核の周波数を持つ成分が現れるため、 T_1^{-1} は発散的な振る舞いを示すことが期待できる。反強磁性転移温度以下ではゆらぎが小さくなり、一般に T_1^{-1} は急速に小さくなる。

金属状態、ただしフェルミ面での波動関数が s 電子の特徴を持つような場合においては、 s 電子によるナイトシフト K_s とスピン格子緩和率 T_1^{-1} との関係式である Korringa relation が成り立つ [46, 47]。

$$T_1 T K_s^2 = \frac{\hbar}{4\pi k_B} \frac{\gamma_e^2}{\gamma_n^2} \quad (1.36)$$

ここで γ_n は核の磁気回転比である。つまり、ナイトシフト一定の場合には $(T_1 T)^{-1} = \text{一定}$ 、 $T_1^{-1} \propto T$ が成り立つ。

2 β' -Et₂Me₂P 塩および β' -Me₄P 塩における反強磁性相の磁気構造

2.1 測定手順

用いた試料は、Pd(dmit)₂ 分子の炭素を ¹³C-同位体を選択的に置換された単結晶である。理化学研究所加藤礼三主任研究員に提供していただいた。単結晶試料の結晶軸の決定に関しては、同研究所崔亨波研究員に行っていただいた。

NMR 測定には、パルス法を用い、 $\pi/2 - \pi$ パルス系列により得られるスピンエコー信号を高速フーリエ変換することでスペクトルを得た。外部磁場は、超伝導マグネットによる最大 9T まで発生させられる環境で、状況に応じて磁場の値を選んで測定した。ただし、一連の測定では一定の磁場下で行った。

β' -Et₂Me₂P 塩および β' -Me₄P 塩 β' -Et₂Me₂P 塩と β' -Me₄P 塩の測定には、Pd(dmit)₂ 分子の外側の炭素が置換された単結晶試料を用いた。具体的には、Figure 1(a) の C5 と C6 である。外部磁場を *ab* 面に垂直に印加する条件下で温度依存性を測定し、*ac**面内および *bc**面内 (Me₄P 塩は *bc**面のみ) の印加磁場方向依存性を測定した。

この条件下では、反強磁性状態で独立なサイトは最大 8 つである。2 つのサイトが二次元層内にあり、2 種類の二次元層 (layer1/layer2)、2 種類の反強磁性モーメント (up/down) が存在するためである。二次元層内の 2 つのサイトは、分子内の 2 つのサイトに対応している。対称な分子であるが、二量体化のため分子内の 2 つの ¹³C サイトは非等価になっている。2 種類の二次元層は、結晶学的には等価であるが、印加磁場の方向次第で非等価になる。温度依存性を測定した *ab* 面に垂直に印加した条件下では、layer1 と layer2 は等価なままなので最大 4 本のスペクトルが観測されると期待される。

反強磁性状態のスペクトルの測定では、いわゆる frequency step and sum (FSS) 法を用いた [48]。長距離反強磁性秩序のためのシフトが rf パルスの強さよりも大きい場合、一回の測定で測定周波数から大きくずれた周波数を持つ信号を観測することはできない。そこで、一定の間隔で周波数を変えて測定したスペクトルを足し合わせることで、全スペクトルを再現する方法が FSS 法である。sweep させた周波数は Et₂Me₂P 塩の *ac**面の測定では 50kHz、*bc**面では 100kHz、Me₄P 塩の *bc**面の測定では 400kHz(広がることで強度が小さくなっている角度は、200kHz) のステップで測定した。この違いは、測定用コイルの形状によって最適な測定条件が変わったことによるものである。

スピン格子緩和率測定も行ったが、Et₂Me₂P 塩については 1.8K 付近のみ、Me₄P 塩は低温の 3 点 (17, 6.9, 1.9K) と転移点付近の 1 点 (38K) において測定を行った。

2.2 測定結果および議論

スペクトルの温度変化

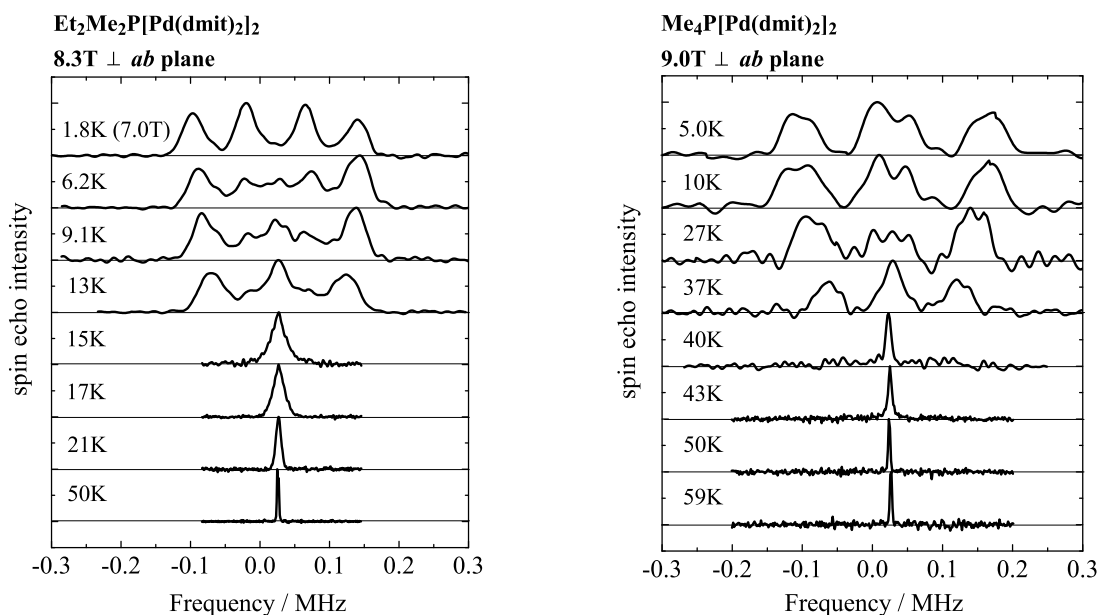


Figure 10: $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}$ 塩および Me_4P 塩のスペクトルの温度変化

$\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}$ 塩は外部磁場 8.3T、 Me_4P 塩は 9.0T を ab 面に垂直に印加する条件で測定した結果が Figure 10 である。ただし、 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}$ 塩の 1.8K の測定のみ 7.0T で測定しており、長い格子緩和時間が原因の核磁化の飽和が起こらないように注意して再測定した結果である。

$\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}$ 塩と Me_4P 塩はそれぞれ、報告されている転移温度 $T_N=17\text{K}$ と 42K 付近でスペクトルの急激な広がり、及び分裂を観測した。両塩とも、転移後も分裂せずに残っているピークが存在していた。 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}$ 塩は、核磁化の飽和が起こらないように測定した 1.8K での測定で結果、残っていた中心のピークは相対的に小さく無視できるものであることがわかった。 Me_4P 塩では、核磁化の飽和が起こらないように測定したにも関わらず、中心のピークの相対的な大きさは小さくならず、低温でも残ることがわかった。

スペクトルの線幅を 2 次モーメントの平方根として見積もり、温度変化をプロットしたものが Figure 11 である。低温で、線幅が一定になることが確認できる。電子スピンの自発磁化の成長が止まっていることを意味している。また、 Me_4P 塩の方が鋭い転移を示していることもわかった。これは、 μSR の結果と一致し、三角格子の異方性の違いによるものであると結論付けられる [51]。両塩の線幅の大きさを比べると、 Me_4P 塩は中心にピークが残っているにも関わらず、 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}$ 塩よりも大きくなった。結晶構造の違いを無視すれば、 Me_4P 塩の方が局在モーメントの大きさが大きいことを反映した結果であるといえる。定量的な議論は、磁場方向依存性の結果の解析により行う。

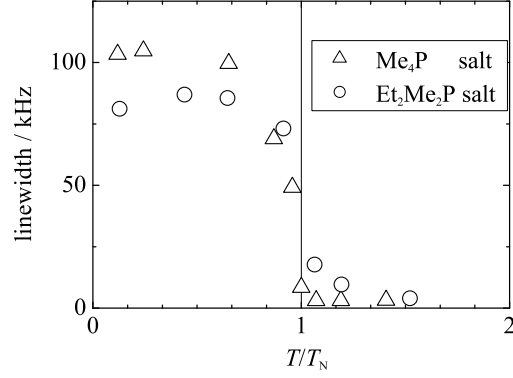


Figure 11: Et₂Me₂P 塩と Me₄P 塩のスペクトルの線幅の温度変化。線幅は2次モーメントの平方根として見積もった。T_N は Et₂Me₂P 塩と Me₄P 塩に対してそれぞれ、17K と 42K を用いた。

次に、スペクトルのピークの本数について考える。Et₂Me₂P 塩に関しては、4本のピークを説明しなければいけない。4本のピークは、2sub lattice モデルに加えて ¹³C の位置である Figure 1(a) の C5 と C6 の環境の違いで説明できるが、C5 と C6 の磁気的な環境の違いが存在していることを示す結果となっている。C5 と C6 の結晶学的な違いはほとんどないため、C5 と C6 由来の信号は重なった1本のピークとなり、2sub lattice が原因で2本のピークとしてスペクトルに現れるはずである。それにもかかわらず、C5 と C6 由来の信号は区別できるほど分かれて観測されたことは、C5 と C6 の磁気的な環境に違いがあることを示唆している。これは、第一原理計算から指摘されている二量体内の電荷の偏り [34] によるものと考えることができる。Table 2 に、拡張ヒュッケル法による両塩の電子分布を表にまとめたものを示す [27]。

Table 2: $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ ダイマー内のサイトの HOMO 軌道上の電子分布。Pd(dmit)₂ モノマーに対して計算が行われたものをダイマーあたりに規格化するために 2 で割った値 [27]。

Site	C5	S5	S6	S9
δ_i (Et ₂ Me ₂ P)	0.01048	0.01266	0.01515	0.07600
δ_i (Me ₄ P)	0.01037	0.01461	0.01422	0.07622

Site	C1	C2	S1	S2
δ_i (Et ₂ Me ₂ P)	0.02142	0.02241	0.05419	0.05121
δ_i (Me ₄ P)	0.02227	0.02222	0.05490	0.05429

Site	Pd1
δ_i (Et ₂ Me ₂ P)	0.01959
δ_i (Me ₄ P)	0.01978

Site	C6	S7	S8	S10
δ_i (Et ₂ Me ₂ P)	0.00869	0.01347	0.01281	0.06631
δ_i (Me ₄ P)	0.00826	0.01227	0.01293	0.06365

Site	C3	C4	S3	S4
δ_i (Et ₂ Me ₂ P)	0.01848	0.01850	0.03856	0.04011
δ_i (Me ₄ P)	0.01823	0.01771	0.03963	0.03807

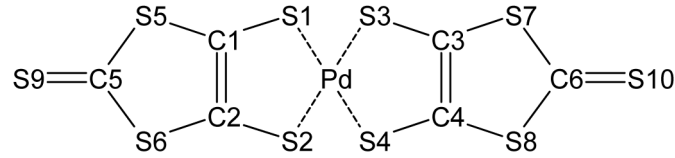


Figure 12: Pd(dmit)₂ 分子と原子サイトのラベル付け

C5 と C6 サイトにおける電子分布 δ の値の平均をとり、 $\delta_{\text{av}}(1 \pm \eta)$ と定義 (C5 サイトを $-$ 、C6 サイトを $+$ と) すると、拡張ヒュッケル計算では $\delta_{\text{av}} = 0.0096(\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P})$, $0.0093(\text{Me}_4\text{P})$ 、 $\eta = 0.09(\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P})$, $0.11(\text{Me}_4\text{P})$ である。一方、NMR 測定の結果は、二量体 (分子) 内の電荷の偏りがあるとする、 $\eta = -0.25(\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P})$, $-0.10(\text{Me}_4\text{P})$ で説明できることがわかった。これは、後の磁場方向依存性の結果も含めて求められた結果である。

Me₄P 塩については、中心のピークを無視した解析結果である。仮に、 $\eta = -0.6$ という大きな偏りがあればすべてのピークを説明できるが、その可能性はないと考えた。なぜなら、その偏りを仮定すると、後で示す磁場方向依存性の結果を説明できないからであ

る。さらに、 $\eta = -0.6$ という大きな偏りが存在したとすると、中心のピークの強度が小さいことも説明できない。

拡張ヒュッケル計算と NMR 測定により見積もった η の符号の違いは、拡張ヒュッケルでは C5 の方が電子分布が多いと計算されたのに対し、測定結果は C6 の方が多いということの意味している。電荷の偏りを正しく見積もっている第一原理計算 (GGA[generalized gradient approximation] の範囲における DFT(density functional theory) に基づく) の結果は、 $\eta = -0.12(\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P})$, $-0.08(\text{Me}_4\text{P})$ であり [52]、符号つまり偏りの大小関係は測定結果と一致している。ただし、現段階では第一原理計算による電子分布の絶対値 δ の見積もりは十分ではなく、今後の課題である [52]。さらに、偏りの値 η は第一原理計算の方が小さく見積もられているが、電子相関を取り入れた計算を行うことができれば大きくなる予想があり、今回 NMR 測定から見積もったより大きな値も説明できる可能性がある [52]。

また、 Me_4P 塩の方が偏りが小さいのは、二量体化が弱いことで説明できる。結晶構造を比べると、二量体化に伴う分子のそり方が小さく、C5 と C6 の結晶学的な違いが小さいため、二量体化が弱いと考えられる。さらに、二量体化が弱いということは対分子の LUMO の混成も小さいと予想でき、 Me_4P 塩の方が電子の偏りが小さいことは妥当である。第一原理計算でも両塩の偏りの違いがあり、このことを反映した結果であると考えられる。さらに、二量体化の強弱については常磁性相のスペクトルからも言える。スペクトルの温度変化の結果では触れなかったが、 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}$ 塩の 50K のスペクトルは 1 本に見えているが構造を持ち、2 つのピークが観測された。一方、 Me_4P 塩の 59K のスペクトルは構造はない 1 つのピークとして観測された。この違いは、 Me_4P 塩の方が電荷の偏りが小さいことを反映した結果であると言える。

そこで、電荷 (スピン) 密度に違いがあると考えられる 2 つのサイトにおいて、スピン格子緩和率 T_1^{-1} についても違いが現れることを期待して測定を行った。単一の指数関数の減衰を示していなかったため、stretched exponential $\exp\{-(\tau/T_1)^\beta\}$ でフィットを行い T_1 を求めた。 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}$ 塩に関しては、シフトの小さいピークと大きいピークの T_1^{-1} の比が 1.0 : 3.0 であることがわかった。均一度を表す β は、シフトの小さいピークと大きいピークに対してそれぞれ、0.66 と 0.62 であった。スピン密度の比と電荷密度の比が比例するとすれば、 $T_1^{-1} \propto \delta^2 \propto (1 \pm \eta)^2$ が成り立ち、 T_1^{-1} の比は $0.75^2 : 1.25^2 \approx 1.00 : 2.78$ と予想できる。これは、観測された比とよく一致している。これは、 T_1^{-1} はゆらぎの振幅の二乗に比例することと、ゆらぎの振幅は HOMO に分布している電子密度に比例するという仮定を用いた議論である。 Me_4P 塩に関しては、シフトの大きいピークと小さいピークはほぼ重なっているために、分離してそれぞれの T_1 を求めるのは難しかった。

Me_4P 塩に関しては、3 本ピークのスペクトルの中心に残っているピークが説明できないため、高周波側 (outer) と中心 (inner) のピークの T_1^{-1} の温度変化を測定した。その結果を Figure 13 に示す。

高周波側、中心のピークとも T_1^{-1} は、反強磁性転移温度付近に向かって低温の値か

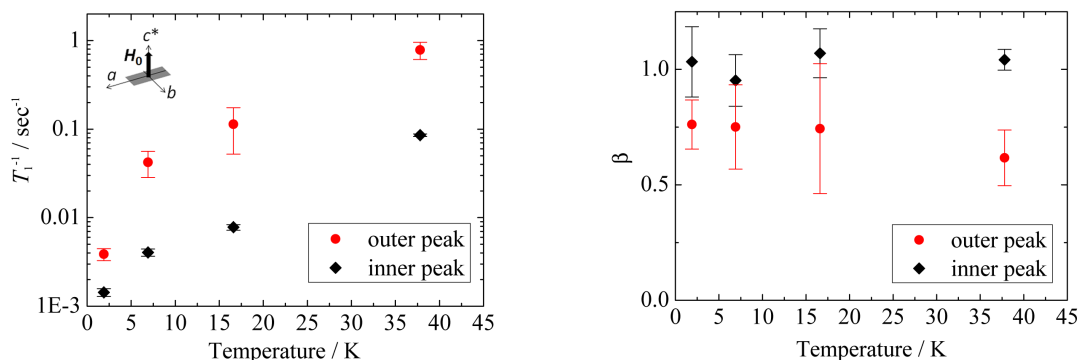


Figure 13: 外部磁場を c^* 軸に印加したときの Me_4P 塩のスピングリ緩和率 T_1^{-1} の温度変化 (左) と stretching exponent β の温度変化 (右)。

ら増大することが観測された。ただし、その緩和率の値の決定には均一度 β の取り入れ方に違いがある。高周波側のピークは、 $\beta < 1$ の均一度を示していた。低温では均一度はほぼ一定値を取り、 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}$ 塩の 0.66, 0.62 よりも大きい値を持つ。これは、 Me_4P 塩で $\eta = -0.1$ ($\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}$ 塩では -0.25) と小さな電荷の偏りであったことを反映していると考えられる。また、高周波側のピークは 2 本のピークが認識可能なほどの周波数がずれて重なっているにもかかわらずそれぞれの T_1 を分解して求めることができなかったのは、電荷の偏りが小さく均一性が高いためそれぞれの T_1 は近い値を持っていると説明することができる。よって、 β が 1 に近かった中心のピークは、反強磁性とは違う状態からの寄与と考えることができる。つまり、 Me_4P 塩に関しては、反強磁性状態と何か別の状態が共存していると結論付けられる。ただし、この状態は試料依存性があるものである可能性も否定できず、本質的な性質であるかは別の測定によって明らかにする必要がある。後で示す、反強磁性相の角度依存性の解析では中心のピークは無視して考えることにする。

超微細結合定数の決定

電子系と核スピン系の相互作用の大きさである超微細結合定数について、ここで述べる。超微細結合定数は類似物質の β' - $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}$ の多結晶試料の本研究と同じサイトにおける NMR 測定の結果から求めた。その結果、このサイトの超微細結合定数は一軸異方性を持ち、その異方成分 A_{aniso} は 293 Oe/ μ_B であることがわかった [25]。超微細結合定数を求めたデータを Figure 14 に示す。

この物質は、約 70K 以下で 0 価と 2 価のダイマーに電荷分離することが知られているため [30]、70K 以下のスペクトルではナイトシフトがゼロになる。このような大きな変化が起きれば、磁化率とナイトシフトの関係から超微細結合定数が決定できると期待できる。ただし低温では、構造転移及び電荷分離を生じることから、ケミカルシフトは温度変化を起こし、ナイトシフトの変化だけを見ることは難しいことが予想される。この問題があり、高橋研究室において過去に研究されていたが (Figure 14)、超微細結合定数を見積

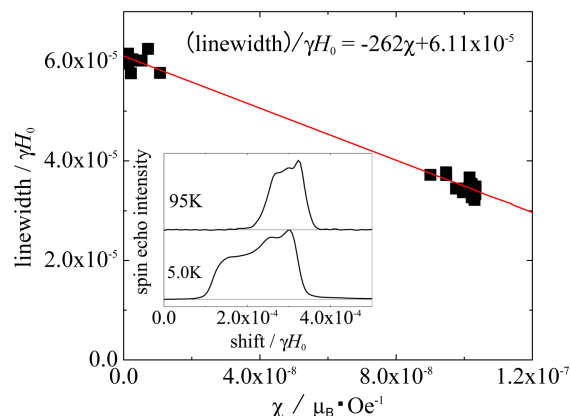


Figure 14: $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}$ 塩の多結晶 NMR における線幅とスピン磁化率の関係。挿入図は、電荷分離の温度より高い温度と低い温度で測定したスペクトルを表している [25]。

もることはされていなかった。今回、仮定を加えることで超微細結合定数を決定した。その仮定とは、低温と高温のスペクトルは一軸異方性の粉末パターンであるとみなすことである。ただし、中心の小さなピーク構造は無視している。低温のスペクトルは、0 価のダイマーのサイトからの信号と 2 価のダイマーのサイトからの信号が重なっているはずである。それぞれのサイトのケミカルシフトは異なるはずなので、0 価と 2 価のダイマーからの信号によるスペクトルの分裂は起こしても良いと考えられる。しかし、一軸異方性のパターンを保ったままであると考ええると、ケミカルシフトの変化はそれほど大きくないと言える。すると、線幅の変化はナイトシフトの変化によるものだと考えることができる。一軸異方性の場合、線幅とナイトシフトの関係式[式 1.25]があるため、線幅と磁化率の関係はナイトシフトと磁化率の関係に直すことができ、その係数である超微細結合定数が $293 \text{ Oe}/\mu_B$ と求めることができた。また、線幅と磁化率の関係式において、その係数の符号がマイナスになっているのはケミカルシフトテンソルとナイトシフトテンソルの符号が逆であるためである。高温側のスペクトルの方が線幅が狭いのは、低温における大きなケミカルシフトを部分的に変化させているだけだからである。

スペクトルの印加磁場方向依存性

印加磁場方向依存性の結果を示す。Figure 15 が $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}$ 塩の結果である。 ac^* 面では、最大 4 本のピークが角度依存していた。これは回転面に垂直な b 軸が、layer1 と layer2 に対して対称の良い方向であるため面垂直の 0 度のピークの本数 4 より増えることはなかったと考えることができる。 bc^* 面では layer1 と 2 の違いが現れ、 ± 20 度付近で 8 本のピークが観測されており、予想される最大の本数 8 になっていた。Figure 16 に Me_4 塩の結果を示した。中心のピークを無視すれば、 ± 20 度付近で 8 本のピークが観測され、 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}$ 塩の結果と一致した。

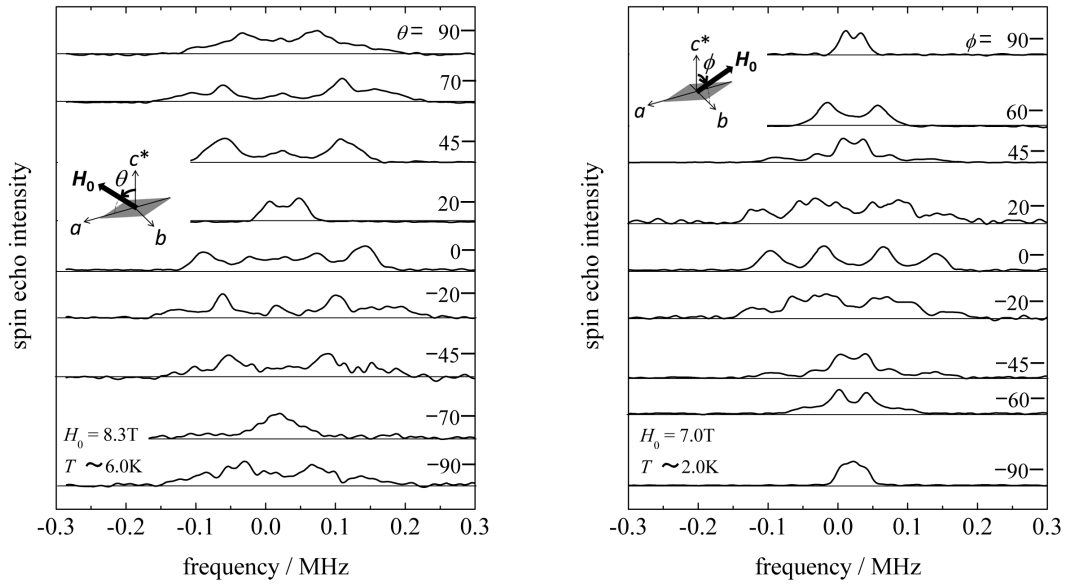


Figure 15: $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}$ 塩のスペクトルの印加磁場方向による変化 [25]。 ac^* 面 (左) と bc^* 面 (右)。

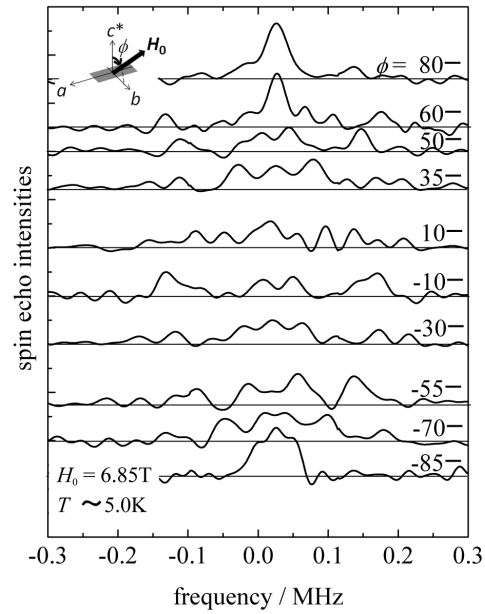


Figure 16: Me_4P 塩のスペクトルの印加磁場方向による変化。 bc^* 面

中心のピークの角度依存はほとんどなく、外側のピークだけが角度依存することがわかった。 T_1 測定から反強磁性状態とは別の状態にあると考えられる領域からの寄与と判断したこの中心のピークを無視すれば、 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}$ 塩の結果と同様、最大 8 本のピークが角度依存していることがわかった。

次に、ピーク位置を読み取りシミュレーションの結果と比較したものを示す。 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}$ 塩の結果を Figure 17 に、 Me_4P 塩を Figure 18 に示した。実験的に求めた超微細結合定数を用いて式 (1.28) により計算したものを実線で示し、量子化学計算による電子分布を使って (1.27) により計算したものを点線で示した。超微細結合定数は類似物質の β' - $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}$ の多結晶試料の測定結果から求めた $293 \text{ Oe}/\mu_B$ である [25]。シミュレーションに使った結晶構造データは、 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}$ 塩に関しては室温のもの [28]、 Me_4P 塩については低温 8K のものを使用した [53]。 Me_4P 塩に関しては室温 [28] と両方のデータがあるがその違いによる磁気構造の解析結果の違いは無視できるものであった。一軸異方性であることから、 ^{13}C の軌道の方角の違いが結果に影響するはずであるが、 Me_4P 塩の ^{13}C の軌道の方角の違いは高温と低温で変化していなかったことを反映していると言える。

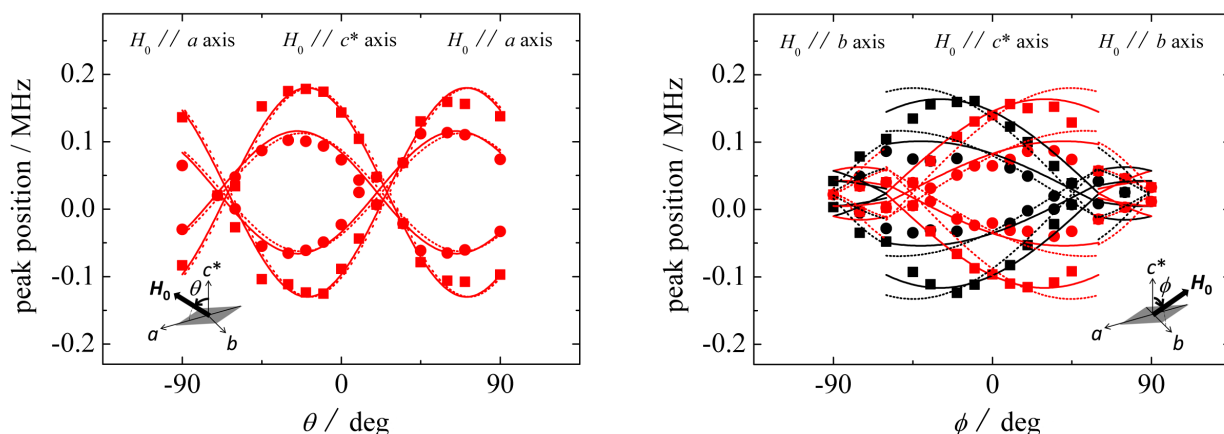


Figure 17: $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}$ 塩のスペクトルのピーク位置の印加磁場方向による変化とシミュレーション結果 (左が ac^* 面、右が bc^* 面) [25]。実線と点線はそれぞれ、式 (1.28), (1.27) を用いた計算である。

シミュレーションを行うには、磁場中における反強磁性モーメントの向きについて知らなければならない。外部磁場は spin flop 磁場 $\sim 1.0\text{T}$ [35] よりも大きな磁場を印加した状況なので、spin flop を考える必要があり、反強磁性モーメントの向きについては、ある程度予想をつけることができる。磁気異方性を持つ反強磁性体の場合、磁場中のモーメントの向きに関して 3 つの場合が考えられる。ただし、結晶軸 a , b , c^* 軸が容易軸, 中間軸, 困難軸に対応していると考えられる。Case A: 容易軸に垂直な面で磁場を回転させた場合。この場合、反強磁性モーメントは容易軸に対して平行を保ったままである。式 (1.28), (1.27) の形から、シフトつまりスペクトルの角度依存性は 180 度周期となる。Case B: 困難軸に

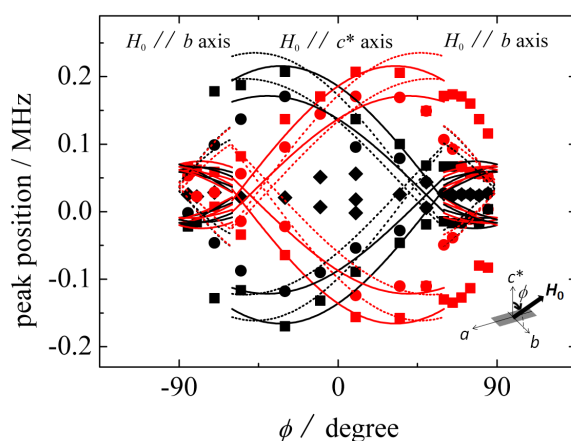


Figure 18: Me_4P 塩のスペクトルのピーク位置の印加磁場方向による変化とシミュレーション結果 (bc^* 面)。実線と点線はそれぞれ、式 (1.28), (1.27) を用いた計算である。

垂直な面で磁場を回転させた場合。この場合、反強磁性モーメントは磁場回転面内である容易軸-困難軸面内にあり、かつ外部磁場と垂直を保つ。つまり、外部磁場を回転させるとそれと垂直を保つように反強磁性モーメントの向きも変わる。式 (1.28), (1.27) の形から、シフトつまりスペクトルの角度依存性は 90 度周期となる。Case C: 中間軸に垂直な面で磁場を回転させた場合。この場合、反強磁性モーメントの向きは複雑な変化をする。磁場を困難軸の近くに印加したとき、反強磁性モーメントは磁場回転面である容易軸-困難軸面内にあり、かつ外部磁場と垂直を保つ。つまり、Case B と同様に、外部磁場を回転させるとそれと垂直を保つように反強磁性モーメントの向きも変わる。しかし、外部磁場が容易軸の近くに印加されたとき、反強磁性モーメントが容易軸-困難軸面内にあると、反強磁性モーメントは困難軸の近くを向くことになる。この場合、反強磁性モーメントは中間軸と平行になり、磁場回転面である容易軸-困難軸面内と垂直を保つ。これは、Case A と似た状況である。このように、Case C では途中でモーメントの向きが変わるため、シフトつまりスペクトルの角度依存性は突然変化することが予想される。

反強磁性モーメントの向きについて予想がついたので、 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}$ 塩の結果について説明する。 ac^* 面において、90 度周期であることがわかる。これは、Case B の状況で説明できる。よって、困難軸は b 軸であるとわかる。次に、 bc^* 面においては a 軸が容易軸であれば Case A の可能性もあったが、Case C で説明できることがわかった。容易軸が c^* 軸、中間軸が a 軸としたときの角度依存性ですべてのピークを説明することができた。 Me_4P 塩の bc^* 面でも同様の考えで角度依存するピークが存在していた。モーメントの向きが決まったので、式 (1.28), (1.27) は一意的に決まる。最語に、結果を説明できるようにフィッティングパラメータを 2 つ導入する。電子は二量体内に 1 個の局在するので、1 分子内に 1/2 個存在する考え、表 2 の分布 δ で分子上に (HOMO 軌道) 分布しているとして式 (1.27)

を計算することができる。ここで、各原子核サイトに分布している電子スピンの向きはすべて同じだと考える。さらに、二量体内(分子内)での電荷分布の偏りを考慮して、分子の左右で平均を取った $\delta_{av}(1 \pm \eta)$ を用いる。局在モーメントの大きさは、小さくなっていることを考慮して $\sigma\mu_B$ とする。式 (1.28) に関しても、局在モーメントの大きさは $\sigma\mu_B$ を用い、偏りに関しては $A_{\text{aniso}}(1 \pm \eta)$ として計算する。いずれの式もフィッティングパラメータは2つだけである。よって、フィッティングに用いる式 (1.27), (1.28) はそれぞれ以下になる。

$$\begin{aligned}\Delta\omega_i &= \Delta\omega_i^{\text{on}} + \Delta\omega_i^{\text{off}} \\ &= \gamma\sigma\mu_B \left\{ \frac{2}{5}\delta_{avi}(1 \pm \eta) \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle (3\hat{\boldsymbol{\mu}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_\pi)(\hat{\mathbf{r}}_\pi \cdot \hat{\mathbf{H}}_0) \right. \\ &\quad \left. + \sum_{j \neq i} \frac{\delta_{avj}(1 \pm \eta)}{r_{ij}^3} (3\hat{\boldsymbol{\mu}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{H}}_0) \right\} \quad (2.1)\end{aligned}$$

$$\Delta\omega_i = \gamma A_{\text{aniso}}(1 \pm \eta) \sigma\mu_B (3\hat{\boldsymbol{\mu}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_\pi)(\hat{\mathbf{r}}_\pi \cdot \hat{\mathbf{H}}_0) \quad (2.2)$$

フィッティングの結果、測定結果を再現する磁気構造は、向きに関しては前述したように両塩とも共通の容易軸/困難軸が c^*/b 軸、大きさは $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}/\text{Me}_4\text{P}$ 塩に対して $0.28/0.45\mu_B/\text{dimer}$ となった。これは、実験的に求めた超微細結合定数を用いた解析結果[式 (1.28)]で、拡張ヒュッケル法により決められた電子分布の値を用いて相互作用を計算して比較する方法[式 (1.27)]では、 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}/\text{Me}_4\text{P}$ 塩で $0.28(ac^*\text{面}), 0.25(bc^*\text{面})/0.38(bc^*\text{面})$ となった。両塩とも、2種類の方法を用いた結果はほぼ一致した。このとき、電荷の偏りを表すパラメータ $\eta = -0.25(\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P 塩}), -0.1(\text{Me}_4\text{P 塩})$ となった。実験的に超微細結合定数を見積もった計算と、拡張ヒュッケル法による電子分布を用いて超微細結合を計算したものがほぼ一致したことから、拡張ヒュッケル法による電子分布も現実を反映した値になっていることがわかった。 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}$ 塩において両ジオメトリーで同じ値となった、実験的に決めた超微細結合定数を用いて見積もった局在モーメントの大きさ $0.28\mu_B(\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P 塩}), 0.45(\text{Me}_4\text{P})$ を最終的な結論とした。

ただし、 Me_4P 塩では $+60$ – $+90$ の範囲(外部磁場が困難軸に近い領域)でシフトの大きいピークを説明できていない。この角度範囲は、 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}$ 塩ではピークが存在していなかった。このことは、 Me_4P 塩では容易軸と中間軸方向の異方性エネルギーの違いが容易軸と困難軸のエネルギーの違いに比べてとても小さいことで説明できる。この角度範囲は、モーメントが容易軸困難軸面(c^*b 面)を向いているのが $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}$ での解析結果である。モーメントは b 軸の近くにある磁場と垂直な方向である容易軸の近くを向いているのである。しかし、 Me_4P 塩ではモーメントは中間軸である a 軸を向いたままの結果で説明

できる。中間軸方向の異方性エネルギーが容易軸困難軸面内の容易軸方向近くのエネルギーよりも小さいことを示唆している。

2.3 結論

擬三角格子反強磁性体として知られている β' -Pd(dmit)₂ 系の Et₂Me₂P および Me₄P 塩について ¹³C NMR 測定を行った。フラストレーションによって磁気構造がどのように変化しているかを知ることが目的である。

磁場方向依存性の測定の結果、反強磁性相でのモーメントの向きに関しては両塩とも共通して容易軸 *c**、困難軸 *b* 軸で説明することができた。モーメントの大きさには違いが出て、フラストレーションが強く転移温度の低い (17K) Et₂Me₂P 塩では 0.28 μ_B /dimer、系内でフラストレーションが最も弱い転移温度の高い (42K) の Me₄P 塩では 0.45 μ_B /dimer と見積もることができた。ただし、Me₄P 塩においては、磁場方向依存性が小さい成分が全体の約 1/3 存在している点が Et₂Me₂P 塩と異なっている。常磁性成分の共鳴周波数付近に存在する磁場方向依存性が小さい成分で、緩和率の測定から均一度の小さい反強磁性成分とは異なり均一度が高い領域であるとわかった。両塩におけるこの違いが本質的なものであるか、試料依存性のある現象であるかは今後解決すべき課題である。そのため、Me₄P 塩では反強磁性状態とは別の電子状態が共存していると考えている。この点を除けば、両塩における局在モーメントの大きさの違いは、フラストレーションの証拠であるといえる。 β' -Pd(dmit)₂ 系では、対陽イオンを変えることで正三角格子からのずれを制御でき、反強磁性秩序転移温度を変えることができることが知られており、フラストレーションの効果で説明されている。今回の結果は、フラストレーションの効果によりスピンの大きさの期待値までも変化することを示している。

強い量子揺らぎはスピン 1/2 の反強磁性状態で一般に期待されるもので、従来のスピン波の理論では、120 度構造を持つ場合には 0.48 μ_B (スピンの期待値 $\langle S_z \rangle \sim 0.239$ という結果に対し *g* 値=2 を用いた) まで小さくなるということが指摘されている [36]。0.45 μ_B /dimer と見積もった Me₄P 塩は、この理論で説明できる範囲の通常の反強磁性体であると言える。それに対し、転移温度の低い Et₂Me₂P 塩ではさらに小さい 0.28 μ_B /dimer という値であったことから量子ゆらぎが発達していると考えられる。最近、擬三角格子における非対称性の効果を修正スピン波理論によって系統的に研究した結果が報告されている [54]。二等辺三角形に近似して 2 つの移動積分の値 *t*, *t'* を用いた *t'/t* というパラメータで議論されることが多いが、三方向とも区別して交換相互作用定数 *J*, *J'*, *J''* を用いて *J''/J* に対する *J'/J* の相図が提案されている。この研究では、長距離秩序のネール状態と spiral 状態の間の境界での磁気的な無秩序状態の存在を予測している。今回の結果は、量子無秩序状態に近い長距離秩序のネール状態を観測したということになる。モーメントの大きさについても議論されており、0.48 μ_B よりもより小さい状態の実現についても指摘されている。Et₂Me₂P 塩に関しては、移動積分 *t* を $J \propto t^2$ を仮定してこの相図に当てはめられており、0.42 よりも小さくなることが予測されている。ただし、ここでの *t* の値は本論分の Table 1 とは異なる独自の計算値を用いている。Me₄P 塩の値は載っていなかったた

め、比較することはできなかった。フラストレーションが局在モーメントの大きさとも相関があることを系統的に明らかにした本章での結果は、フラストレーション系の量子ゆらぎに関する今後の理論研究に影響を与えていると考えている。

Table 3: ネール温度 T_N , フラストレーションの大きさ t'/t , NMR 測定によって見積もった局在モーメントの大きさの関係

	T_N	t'/t	局在モーメントの大きさ
Et ₂ Me ₂ P 塩	17K	0.84	$0.28\mu_B/\text{dimer}$
Me ₄ P 塩	42K	0.62	$0.45\mu_B/\text{dimer}$

3 β -Me₄N 塩における圧力下の電子状態

3.1 測定手順

用いた試料は、Pd(dmit)₂ 分子の炭素を ¹³C-同位体を選択的に置換された単結晶である。理化学研究所加藤礼三主任研究員および同研究所崔亨波研究員に提供していただいた。

β -Me₄N 塩の測定には、Pd(dmit)₂ 分子の内側の二重結合の炭素のどちらかが置換された単結晶試料を用いた。二重結合の両方が ¹³C になっていないことを意味し、核スピン同士の結合がなく解析しやすい特徴を持つ。具体的には、置換サイトが Figure 1(a) の C1 と C3 の分子、C1 と C4 の分子、C2 と C3 の分子、C2 と C4 の分子の 4 種類考えられる。よって、C1, C2, C3, C4 それぞれ 4 つのサイトからの独立な信号が同時に得られることが期待される。

圧力印加には、クランプ型の圧力セルを使用し、圧力媒体は daphne7373 oil を用いた。daphne7373 oil は、固化したときの圧力変化が小さいことからよく用いられている [49]。外部磁場は、伝導面の *ab* 面に垂直に印加する条件下でスペクトルの変化およびスピン格子緩和率の温度依存性の測定を行った。圧力の校正は、室温でのマンガン線線の抵抗を測定し、常圧の抵抗値 R と抵抗の変化 ΔR と圧力変化 ΔP との関係式 $(\Delta R/R)/\Delta P=2.4\times 10^{-2}\text{GPa}^{-1}$ を用いた [50]。室温での値を用いたため、抵抗測定の圧力とほぼ一致すると考えられる。

よって、この測定の場合、高温の金属状態において独立なサイトは最大 4 つである。4 つのサイトが二次元層内にあり、layer1 と 2 は等価に見えるジオメトリーであるためである。もし低温で layer1 と layer2 が非等価になることがあれば、独立なサイトは最大 8 つになる。

3.2 測定結果および議論

スペクトルの温度変化

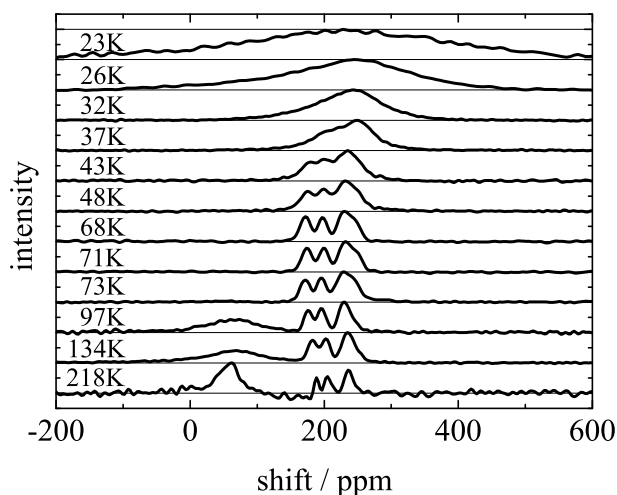


Figure 19: β -Me₄N 塩の 4.5kbar の圧力下におけるスペクトルの温度変化

外部磁場を ab 面に垂直に印加する条件でのスペクトルの温度変化の結果を Figure 19 に示した。高温 50ppm 付近のピークは、圧力媒体の oil 中の ^{13}C の信号である。なぜなら、ピーク位置が変化せず、低温では消失しているためである。消失する理由は、200K 付近での oil の固化の影響で、oil 中の ^{13}C スピンの緩和率だけが急激に減少し、試料の緩和率よりも低くなり見えなくなったのである。ピーク位置も先行研究での測定結果と一致する [5]。今後、この 50ppm 付近のピークを無視して議論を進める。

高温側は、強度の等しい 4 本のピークが観測されている。3 本に見えるが、高周波側のピークは 2 本のピークが重なっているという解釈のためである。layer1 と layer2 が等価であるはずの高温の金属状態で 4 本見えたということは、分子内の 4 つのサイトに対応していると解釈できる。

最初の変化は 90K 付近で、スペクトルに裾が現れる。その裾だけが低温で広がっているように見える。これが、抵抗異常に対応した変化だと考える。

次の変化は 30K 付近で、スペクトルの構造がほぼなくなり、1 本のピークになる。そのピークが低温で広がっている。これは、反強磁性転移に起因する広がりであり、すでに絶縁化をしていることがわかる。抵抗上昇の温度と一致する。

さらに、15K 以下でスペクトルの消失を確認した。反強磁性転移にともないスペクトルが広がったことが原因である。

以上のように、抵抗異常の 90K 付近での変化はゆるやかなものであった。そこで、定量的に解析するためにスペクトルをガウス関数でフィッティングすることにより、4 本の

ピーク及び裾のピークの強度, shift, 線幅の温度変化を解析することにした。低周波側のピークから A, B, C, D、90K 付近で現れるピークを E, 30K 以下でも残っている線幅の狭いピークを F と名前をつけた。その結果が、Figure 20 である。白抜きは再測定の結果を示している。点線は、変化が起きた温度 90K, 45K, 30K を示している。

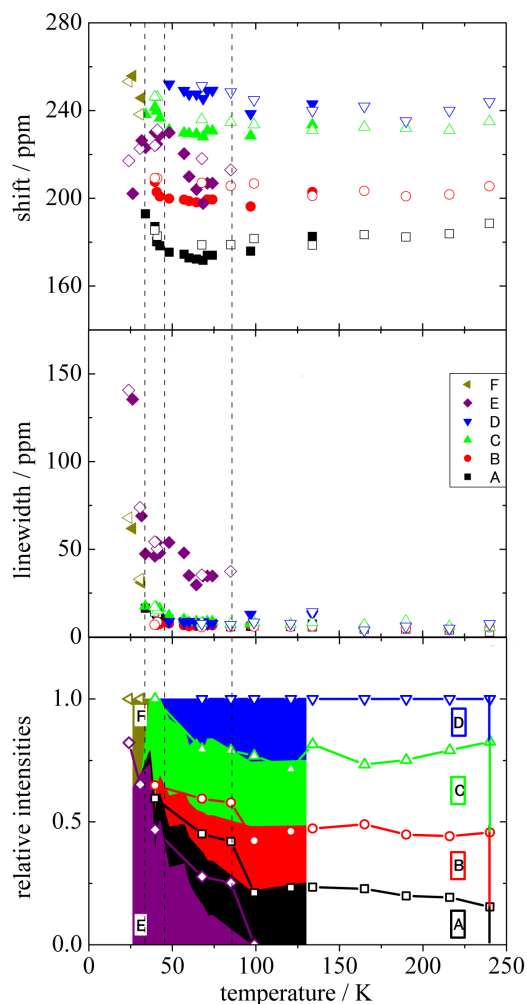


Figure 20: β -Me₄N 塩の 4.5kbar の圧力下におけるシフト、線幅、相対強度の温度変化

まずシフトについてである。高温側はシフトはほぼ一定である。90K 付近で、突然現れた裾のピーク E が変化を始める。続いて 45K 付近で、残っている線幅の狭い成分 (A, B, C, D) も変化を始める。30K 付近で、裾のピーク E は反強磁性転移に伴う変化を始める。30K 以下でも、変化の小さい成分 F が存在しているが、15K 以下では消失したことから最終的には全領域が反強磁性転移すると考える。

次に線幅についてである。高温側は線幅はほぼ一定である。90K 付近で、突然線幅の広いピーク (E) が出現し、線幅が増大しているのがわかる。続いて 45K 付近で、残っている線幅の狭い成分 (A, B, C, D) も増加しはじめる。30K 以下で、線幅の増大は顕著に

なり反強磁性転移を示している。低温でも残っているシフトの変化が小さいFも、線幅は増大しており反強磁性転移に寄与していることがわかる。

次に相対強度についてである。全強度を1として規格化してある。全強度は、 ± 30 パーセントの範囲内でほぼ一定に測定されていた。強度のばらつきは、共振回路のQ値の変化が主な原因であり、温度変化を測定した際に強度を一定に測定するのは一般に難しく、今回はすべて1に規格化することで議論を進める。高温側は、同じ強度の4つのピークが存在していることがわかる。高周波側のピークは1:1の強度比のC, Dに分けられるということである。最初の変化は90K付近で、線幅の広いピークEが現れ、強度が増加することを示している。45K付近でそのEの強度比は全体の半分以上を超える。30K以下のスペクトルは、大部分を占める線幅の広い1本のピークEと相対的に線幅の狭いピークFで説明できることを示している。また、線幅の広い成分の出現の仕方は、1回目の測定と2回目の測定で印象が違って見えた。1回目より2回目(再測定)の測定の方が初めに現れる体積比が大きい。この結果の違いは、試料の冷やす速度などにも依存している可能性を示唆している。

スピン格子緩和率の温度依存性

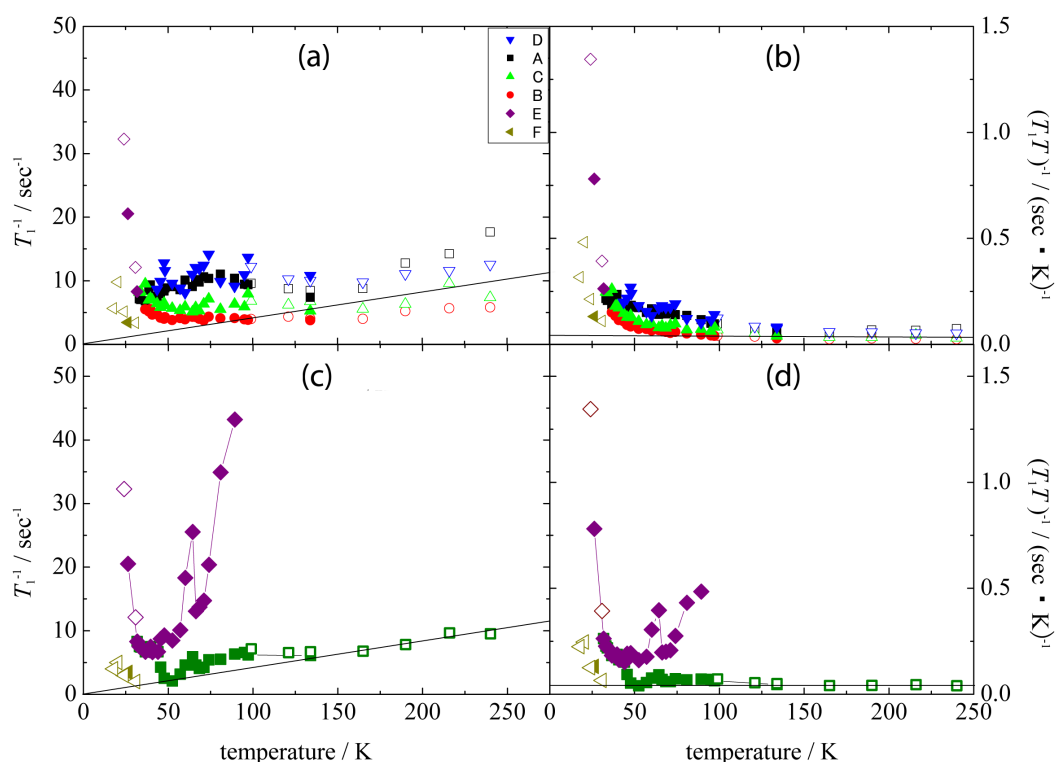


Figure 21: β -Me₄N 塩の 4.5kbar の圧力下におけるスピン格子緩和率の温度依存性

Figure 21 の (a) と (b) のグラフは、狭い周波数範囲でピークそれぞれの格子緩和率 T_1^{-1} を求めたもので、(c) と (d) のグラフは、スペクトル全体の T_1^{-1} を求めた結果である。(a), (c) は T_1^{-1} そのもの、(b), (d) は $(T_1 T)^{-1}$ を温度に対してプロットしたものである。

まず、ピークそれぞれの T_1^{-1} の結果 [(a), (b)] である。高温側は4本のピークそれぞれの T_1^{-1} が T -linear、 $(T_1 T)^{-1}$ が温度に対して一定であった。よって、通常の金属状態であると言える。また、4本は2ずつの2組に分けることができ、緩和率の高いA, D、緩和率の低いB, Cと分けることができる。これは、分子内の電荷の多いサイト少ないサイトに対応していると考ええる。次に30-45Kの範囲では、それぞれの緩和率が近い値をとるようになっていく。30K以下では、線幅の狭い成分(A, B, C, D)と線幅の広い成分Eとの区別ができなくなり、Eの成分の発散的な振る舞いを確認した。これは、反強磁性転移である。低温まで残っている成分Fも増大する振る舞いを示しており、反強磁性転移に寄与していると考ええる。

次にスペクトル全体の T_1^{-1} の結果 [(c), (d)] である。高温側は、一成分の緩和で説明でき、 T_1^{-1} が T -linear、 $(T_1 T)^{-1}$ が温度に対して一定の通常の金属状態を示している。この値は4本のピークの緩和率の平均が見えていくと考ええる。そして90K付近で緩和に2成分表れ、その片方が高温の値からの不連続な飛びを示し、温度変化の大きな振る舞いを示している。さらに、30-45Kの範囲では再び1成分になる。これはスペクトルそれぞれの緩和率を求めたときに近い値をとるようになったことと矛盾しない結果である。30K以下では、再び緩和は2成分になり、片方は低温での発散的な振る舞いを示す。もう1つの成分は温度変化が小さいものの、低温で増大する反強磁性転移に寄与する成分である。Figure 22 に、2成分の体積比を示す。

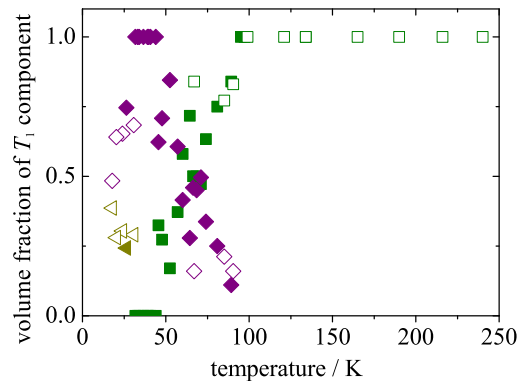


Figure 22: β -Me₄N 塩の 4.5kbar の圧力下における 2 成分のスピン格子緩和率の体積比。色と記号は、Figure 21 と対応している。

90K で突然現れた成分は、徐々にその強度比が増えていることがわかる。このことから低温で発散する成分は、この 90K で突然現れた成分といえる。よって、Figure 21 の下の図でそれぞれの印を統一した。

3.3 結論

β -Me₄N 塩の圧力下金属状態の電子状態 β -Me₄N[Pd(dmit)₂]₂ の圧力下金属相の電子状態を明らかにするために ¹³C NMR 測定を行った。目的は、70K 付近で観測された抵抗異常の原因を調べることである。

4.5kbar の測定の結果、90K の抵抗異常に対応する NMR のスペクトル及びスピン格子緩和率における異常を観測した。90K 付近で、スペクトルには線幅の広い成分が出現し、スピン格子緩和率には不連続な飛びを持つ異なる温度依存性をする成分が出現した。強度比が徐々に増加する共通した特徴から、異なる温度依存性を示す緩和成分はスペクトルの線幅の広い成分に対応していると考えられる。さらに、異なる温度依存性を示す成分が低温で反強磁性転移を起こすことから絶縁層の信号であると考えられる。また、出現時の強度比が半分以下であるため、layer1 もしくは layer2 のどちらか絶縁化したというモデルで説明することができる結果となった。

これらの結果を総合すると以下のことがわかった。4.5kbar の電子状態は、NMR により 4 つの温度領域に分けることができる。1) 室温–90K(抵抗測定からは金属の温度領域): スペクトルには分子内の 4 つのサイトに対応する 4 本のピークが観測された。それぞれの緩和率が Korringa 則に従う、通常の金属状態である。2) 90–45K(抵抗異常の温度領域): スペクトルに線幅の広い成分が現れる。その緩和率は温度変化に飛びがあり、低温で発散する絶縁層の信号であると考ええる。相対的に線幅の狭い 4 本のピークも残っており、その緩和率は温度変化が小さい。異なる 2 種類の環境が共存している領域である。3) 45–30K(抵抗が温度に対して一定の温度領域)。: スペクトルのほとんどは線幅の広い成分で構成される。線幅の狭い 4 本のピークは残るが、スペクトル全体の緩和率は 1 成分で表せ、絶縁層の領域と金属層であった領域の間の磁気的な相関が発達していると考ええる。4) 30K 以下(抵抗が上昇する絶縁体の温度領域): スペクトルの線幅とその緩和率が増大し、反強磁性相関が発達している。一部、線幅と緩和率の温度変化が小さい成分が残るが 15K 以下で信号が消失し、全領域が反強磁性絶縁体になっている。

この現象にはサンプル依存性があり、ほとんど観測できない場合も存在するため、まだ詳細な研究が進んでいない現状であるが、今後、他の測定法による研究が進むきっかけとなる結果が得られたと考えている。

4 まとめ

4.1 β' -Pd(dmit)₂ 系の反強磁性相の磁気構造

フラストレーションの大きさとネール温度の間に相関がある擬二次元三角格子局在電子系 β' -Pd(dmit)₂ 塩の反強磁性相の磁気構造を系統的に理解するために、¹³C NMR によって研究を行った。この系には、スピン液体の候補物質も存在するため、フラストレーションの効果は磁気構造、特に局在モーメントの大きさにも影響を及ぼすと期待される。この研究は、Pd(dmit)₂ 塩における局在モーメントの大きさに関して初めて言及するものである。Et₂Me₂P 塩 ($T_N=17\text{K}$, $t'/t = 0.84$) と Me₄N 塩 ($T_N=42\text{K}$, $t'/t = 0.62$) の結果を比較したところ、モーメントの向きは共通で (容易軸/困難軸が c^*/b 軸)、局在モーメントの大きさはそれぞれ 0.28 、 $0.45\mu_B/\text{dimer}$ であることがわかった。また、反強磁性状態のスペクトルの構造は、スピン密度の多いサイトと少ないサイトが存在することで説明できた。原因は、理論計算からも指摘されている二量体内の電荷の偏りである。磁気構造の決定には、この二量体内の電荷の偏りの存在を考慮している。

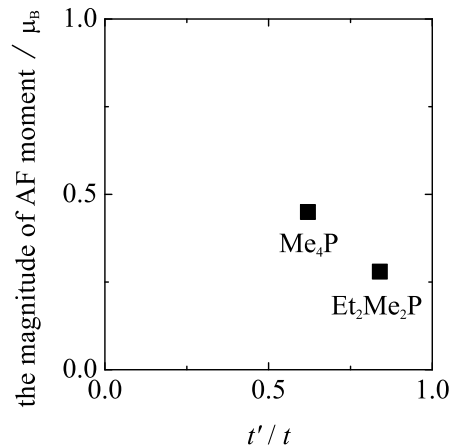


Figure 23: フラストレーションの大きさ t'/t と局在モーメントの大きさの関係

Figure 23 のようにフラストレーションと局在磁気モーメントの大きさには強い相関があることが本研究により明らかになった。

4.2 β - $\text{Me}_4\text{N}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の圧力下における金属状態

β' - $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 塩とほとんど結晶構造が同じであるが、陽イオンと陰イオンの相対的な配置が違う特徴を持つ β 型塩である Me_4N 塩の圧力下金属相における電子状態を解明するために ^{13}C NMR により研究を行った。その背景には、70K 付近において二次元伝導面内における抵抗の上昇および面間抵抗の顕著な増大が報告されたことがある。この現象について考えられる原因として、分子の積層方向が違うだけで等価であった二次層が非等価になり、例えば一方が絶縁化するというモデルが提案されている。NMR 測定から、このモデルと矛盾しない結果を得た。伝導層と絶縁層が共存するモデルは、 $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ 塩では議論されている。この研究は、 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 塩におけるこのモデルに関して、抵抗測定以外から初めて議論されるものである。

本研究では、4.5kbar での測定を行った。この圧力では、抵抗測定より、90K 異常と 30K での面内と面間で共に絶縁化する振る舞いが見られる。NMR 測定の結果、4 つの温度領域に分けられる異なる状態を観測した。

1. 室温–90K: 金属状態

スピン格子緩和率は 1 成分で表せ、その温度変化は通常の金属状態で期待される Korringa 測に従う。

2. 90-45K: 2 つの異なる状態が共存

スピン格子緩和率に 2 成分現れる。一方は、金属状態の緩和率と近い値を持ち、温度変化の小さい成分である。新たに現れる成分は、金属状態の緩和率とは大きく違う値を持ち、温度変化の大きい成分である。新たに現れる成分は、スペクトルにおいては金属状態の信号よりも線幅の広い成分として存在し、低温で反強磁性転移する絶縁層の信号である。この絶縁層の信号強度は低温に向かって増大する。

3. 45-30K: 異なる 2 つの状態間の磁気的な結合が発達

スピン格子緩和率は 1 成分で表せる。スペクトルでは、線幅の広い成分 (絶縁層の信号) が全体の強度のほとんどを占めるが、線幅の狭い成分 (高温では金属であった信号) も残っている。異なる二つの状態の信号が、1 成分の緩和率で表せることから、異なる状態間の磁気的な結合が発達していると考えられる。

4. 30K 以下: 絶縁体状態

スペクトルの線幅と緩和率が増大し、反強磁性相関が発達する。一部、温度変化の小さい成分が存在しているが、15K 以下ですべての領域が反強磁性転移を起こす。

抵抗測定においてはこの現象にサンプル依存性があり、ほとんど観測できない場合も存在するため、まだ詳細な研究が進んでいない現状である。今後、他の測定法による研究が進むことで今回の結果についてもさらに理解が進む可能性がある。

References

- [1] K. Kanoda and R. Kato, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2**, 167 (2011).
- [2] T. Itou, A. Oyamada, S. Maegawa, M. Tamura, and R. Kato, *Phys. Rev. B* **77**, 104413 (2008).
- [3] T. Isono, H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi, M. Kimata, H. Tajima, S. Tsuchiya, T. Terashima, S. Uji, and H. Mori, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 177201 (2014).
- [4] N. Tajima, S. Sugawara, R. Kato, Y. Nishio, and K. Kajita, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 176403 (2009).
- [5] Y. Takano, K. Hiraki, Y. Takada, T. Takahashi, H. M. Yamamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 104704 (2010).
- [6] S. Uji, T. Terashima, C. Terakura, T. Yakabe, Y. Terai, S. Yasuzuka, Y. Imanaka, M. Tokumoto, A. Kobayashi, F. Sakai, H. Tanaka, H. Kobayashi, L. Balicas, and J. S. Brooks, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 369 (2003).
- [7] K. Hiraki, H. Mayaffre, M. Horvatić, C. Berthier, S. Uji, T. Yamaguchi, H. Tanaka, A. Kobayashi, H. Kobayashi, and T. Takahashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 124708 (2007).
- [8] J. Shinagawa, Y. Kurosaki, F. Zhang, C. Parker, S. E. Brown, D. Jérôme, J. B. Christensen, and K. Bechgaard, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 147002 (2007).
- [9] H. Akiba, S. Nakano, Y. Nishio, K. Kajita, B. Zhou, A. Kobayashi, H. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 033601 (2009).
- [10] M. Maesato, Y. Kaga, R. Kondo, and S. Kagoshima, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 176 (2000).
- [11] K. Yamamoto, S. Iwai, S. Boyko, A. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, C. Okabe, N. Nishi, and K. Yakushi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 074709 (2008).
- [12] H. Seo, S. Ishibashi, Y. Okano, H. Kobayashi, A. Kobayashi, H. Fukuyama, and K. Terakura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 023714 (2008).
- [13] K. Murata, K. Yokogawa, K. Kobayashi, K. Masuda, T. Sasaki, Y. Seno, N. R. Tamilselvan, H. Yoshino, J. S. Brooks, D. Jérôme, K. Bechgaard, M. Uruichi, K. Yakushi, Y. Nogami, and R. Kato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 103702 (2010).
- [14] P. W. Anderson, *Mater. Res. Bull.* **8**, 153 (1973).

- [15] Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kondo, M. Maesato, and G. Saito, Phys. Rev. B **91**, 107001 (2003).
- [16] T. Itou, K. Yamashita, M. Nishiyama, A. Oyamada, S. Maegawa, K. Kubo, and R. Kato, Phys. Rev. B **84**, 094405 (2011).
- [17] Y. Takano, K. Hiraki, R. Kato, and T. Takahashi, Synth. Met. **135–136**, 593 (2003).
- [18] Y. Takano, Dr. Thesis, Faculty of Science, Gakushuin University, Tokyo (2004).
- [19] T. Sakurai, Y. Inagaki, S. Okubo, H. Ohta, R. Kato, and T. Nakamura, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **379**, 59 (2002).
- [20] T. Sakurai, H. Ohta, S. Okubo, R. Kato, and T. Nakamura, Synth. Met. **133–134**, 421 (2003).
- [21] A. Kobayashi, A. Miyamoto, R. Kato, A. Sato, and H. Kobayashi, Bull. Chem. Soc. Jpn., **71** 997 (1998).
- [22] Y. Kosaka, H. M. Yamamoto, A. Nakao, M. Tamura, and R. Kato, J. Am. Chem. Soc. **129** 3054 (2007).
- [23] S. Fujiyama, A. Shitade, K. Kanoda, Y. Kosaka, H. M. Yamamoto, and R. Kato, Phys. Rev. B **77** 060403(R) (2008).
- [24] J. R. Morton and K. F. Preston, J. Magn. Resonance, **30**, 577 (1978).
- [25] K. Otsuka, H. Iikubo, T. Kogure, Y. Takano, K. Hiraki, T. Takahashi, H. Cui, R. Kato, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 054712 (2014).
- [26] R. Kato, Chem. Rev. **104**, 5319 (2004).
- [27] R. Kato, H. Cui, private communication.
- [28] R. Kato and C. Hengbo, Crystals **2**, 861 (2012).
- [29] T. Itou, K. Yamashita, M. Nishiyama, A. Oyamada, S. Maegawa, K. Kubo, and R. Kato, Phys. Rev. B **84**, 094405 (2011).
- [30] M. Tamura, K. Takenaka, H. Takagi, S. Sugai, A. Tajima, and R. Kato, Chem. Phys. Lett. **411**, 133 (2005).
- [31] R. Kato, Bull. Chem. Soc. Jpn., **87**, 355 (2014).

- [32] M. Tamura, R. Kato, J. Phys.: Condens. Matter **14**, L729 (2002).
- [33] J. Yamaura, A. Nakao, and R. Kato, J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 976 (2004).
- [34] T. Tsumuraya, H. Seo, M. Tsuchiizu, R. Kato, and T. Miyazaki, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 033709 (2013).
- [35] R. Kato, Y.-L. Liu, Y. Hosokoshi, and S. Aonuma, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **296**, 217 (1997).
- [36] S. Miyashita, J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 44 (1984).
- [37] T. Oguchi, J. Phys. Soc. Jpn. **52** [Suppl.], 183 (1983).
- [38] Y. Shimizu, private communication.
- [39] A. Kobayashi, A. Miyamoto, R. Kato, A. Sato, and H. Kobayashi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **71**, 997 (1998).
- [40] T. Nagamiya, Prog. Theor. Phys. **11**, 309 (1954).
- [41] T. Moriya, Prog. Theor. Phys. **16**, 23 (1956).
- [42] T. Moriya, Prog. Theor. Phys. **16**, 641 (1956).
- [43] T. Moriya, J. Phys. Soc. Jpn. **18**, 516 (1963).
- [44] 朝山邦輔 著, "遍歴電子系の核磁気共鳴" 裳華房 (2002), p.95.
- [45] 小林俊一 編: "物性測定の進歩I" 丸善 (1997), p.9.
- [46] C. P. Slichter, "Principle of magnetic resonance: with examples from solid state physics" Literary Licensing (2012), p.126.
- [47] J. Korringa, Physica, **16**, 601 (1950).
- [48] W. G. Clark, M. E. Hanson, F. Lefloch and P. Ségransan, Rev. Sci. Instr. **66** 2453 (1995).
- [49] K. Murata, H. Yoshino, H. O. Yadav, Y. Honda, and N. Shirakawa, Rev. Sci. Instrum. **68** 2490 (1997).
- [50] 日本化学会 編, "第5版 実験化学講座 7 電気物性, 磁気物性" 丸善 (2004), p.366.

- [51] S. Ohira, M. Tamura, R. Kato, I. Watanabe and M. Iwasaki, J. Phys. IV France, **114**, 355 (2004).
- [52] T. Tsumuraya, private communication.
- [53] R. Kato, Y.-L. Liu, Y. Hosokoshi, S. Aonuma, and H. Sawa, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **296**, 217 (1997).
- [54] P. Hauke, Phys. Rev. B **87**, 014415 (2013).
- [55] P. Hauke, T. Roscilde, V. Murg, J. Cirac, and R. Schmied, New J. Phys. **13**, 075017 (2011).

謝辞

この研究を進めるにあたり、指導教官である高橋利宏教授には学部4年生からの研究テーマとして与えていただき、終始熱心なご指導を頂いた事に深く感謝します。開康一助教には、測定について一から指導していただき、的確な助言をいただきました。お忙しい中、多くの時間を割いていただきました。

理化学研究所の加藤礼三主任研究員には共同研究として試料 ($\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}$ 塩および Me_4P 塩) を提供していただき、多くの議論、ご指導をいただきました。同研究所の崔亨波研究員には、 Me_4N 塩を提供していただき、 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}$ 塩および Me_4P 塩の軸立てを行っていただきました。分子化学研究所の中村敏和准教授には、協力研究として先生の研空室にて一部の測定を行わせていただきました。

理化学研究所の圓谷貴夫特別研究員には解析に用いた投稿論文に載せる電子分布の値を第一原理計算により行っただき、理論と実験の異なる立場から様々な議論をさせていただきました。さらに、同研究所の妹尾仁嗣専任研究員には $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 系における理論研究の現状について議論させていただきました。当時学習院大学 (現東京大学) の桂法称准教授には、理論研究に関する論文をいくつか紹介させていただきました。

学習院大学工作工場の下川祐司氏と栗原雅哉氏には試料ホルダーおよびプローブに使う部品の作成を、急なお願いにもかかわらず快く引き受けていただきました。

飯窪秀昭修士 (2009 年度修了) は私のテーマを担当していた研究室在籍中の先輩であり、研究の引き継ぎの際には多くの事を学びました。高橋遼平修士 (2010 年度修了)、谷島章雄修士 (2010 年度修了) には研究に関する様々な議論を交わし、NMR について理解を深める事が出来ました。他にも、多くの先輩方の論文を参考にさせていただきました。

同期の高田裕介修士 (2011 年度修了) には、研究発表の練習に付き合ってもらい共に議論を行いました。後輩である吉川友洋学士 (2012 年度取得, 2014 年度修士取得見込)、関根篤学士 (2013 年度卒業)、河合亮佑氏 (2014 年度卒業見込) には β' 型塩の測定を、三田博文学士 (2010 年度卒業)、吉田峻悟学士 (2013 年度卒業) には β 型塩の測定を、彼らの卒業研究のテーマとして一緒に行いました。他にも、多くの後輩との議論は様々な面で役立ちました。

在学中には、南1号館から南4号館への研究室の引越し、ヘリウム不足、東日本大震災、液体ヘリウムの液化機の移設工事があり、研究がストップすることも多かったです。それでも多くの方の支えがあって、無事に6年間の研究を続けることができたと考えています。

最後に、大学院まで進学させてくれた両親に心から感謝します。家族の理解なくしては、私はここまで研究を続ける事はできませんでした。皆様ありがとうございました。

大塚慶